



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C01B 33/113, 33/18, A61K 7/02, 7/46, 47/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/14399</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月9日(09.04.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03487</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月30日(30.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/278870 1996年9月30日(30.09.96) JP 特願平9/50965 1997年2月18日(18.02.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 資生堂(SHISEIDO CO., LTD.)(JP/JP) 〒104-10 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 塩庄一郎(SHIO, Syoichiro)(JP/JP) 木村 朝(KIMURA, Asa)(JP/JP) 〒223 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社 資生堂 第一リサーチセンター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岩橋祐司(IWAHASHI, Yuji) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区東神奈川1-11-8 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>SILICON OXIDE POWDER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF, COSMETICS MADE BY USING THE SAME, MICELLE-RETAINING POWDER, AND PERFUME-RETAINING POWDER</b></p> <p>(54)発明の名称 酸化珪素粉体及びその製造方法、それを用いた化粧料、ミセル保持粉体、香料保持粉体</p> <p>(57) Abstract A non-flaky silicon oxide powder produced by a process comprising the dissolution step wherein a silicate satisfying the relationship: <math>0 &lt; \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} &lt; 2</math> (wherein Y is alkali metal) is dissolved in the presence of a cationic surfactant in a concentration of 0.1 to 5.0 M at a pH of 11 or above, the condensation step wherein the pH is adjusted to 10.5 or below to form micelle bars from the cationic surfactant and the silicate is precipitated on the bars, and the removal step wherein the cationic surfactant is removed from the micelle-shaped precipitate having a shell made of the silicate. The powder is useful as the carrier for cosmetics, drugs and perfumes.</p> <div data-bbox="797 1287 1320 1640" data-label="Image"> </div>		

(57) 要約

$0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩 (Y: アルカリ金属原子) を 0.1 ~

5.0 M 濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、pH を 10.5 以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、を含む方法により製造された非板状酸化珪素粉体。化粧料、薬剤、香料の保持粉体として有用である。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MY	マレーシア	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

## 明 細 書

酸化珪素粉体及びその製造方法、  
それを用いた化粧料、ミセル保持粉体、香料保持粉体

### [技術分野]

本発明は酸化珪素粉体及びその製造方法、それを用いた化粧料、ミセル保持粉体、香料保持粉体、特に粉体形状の改良に関する。

### [背景技術]

気体ないし液体の吸着剤として、あるいは触媒の担体等として、開口径 2 ～ 50 nm のメソ孔を有する、いわゆるメソポーラス粉体が注目されている。例えば、特開平 8 - 6 7 5 7 8 に開示されるメソポーラス粉体は、珪酸塩よりなる三次元構造体から構成され、1.5 ～ 10 nm の比較的均一な細孔を有している。

メソポーラス粉体の製造方法としては、カネマイト等の層状珪酸塩の層間に界面活性剤を導入し、さらに該界面活性剤を焼成などにより除去することで三次元構造を形成する方法、あるいは液中でミセル状に集合した界面活性剤の周囲に珪酸塩を集合させた後、界面活性剤を除去する方法などが開発されている。

しかしながら、層状珪酸塩を用いる前者にあつては、層状珪酸塩の粒径にメソポーラス粉体の粒径が規定され、しかも板状であるためカラム充填剤などとして用いた場合、開口度当たりの流体抵抗が上昇するおそれがある。

一方、棒状ポーラス粉体を製造した例も報告されている（サイエンス Vol. 273 pp. 765-767）が、いずれもかなり大径なものとなっており、特にアルミニウムを含まない純粋なシリカ系ポーラス粉体の場合、3  $\mu$ m 程度の外径となつてしまい、また開口径もメソポーラスということはできないほど大きなものとなつてしまう。このため、比表面積が相対的に小さくなつてしまい、またモレキュラーシーブ的な用途に制限ができてしまうという課題があつた。さらに、アルミニウムを含ませた場合、ある程度微細径の棒状メソポーラス粉体を製造可能であるが、アルミニウムの存在により触媒活性が高くなるおそれがあり、やはり好ましいものでは

なかった。

[発明の開示]

本発明は前記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その第一の目的は実質的に珪素酸化物からなり、且つ微細径の非板状酸化珪素粉体及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、カチオン性物質を効率的に保持するミセル保持粉体を提供することにある。

さらに、本発明の第三の目的は、経時的な放散速度の変化が小さく、しかも長期間にわたって香料の保持が可能な香料保持粉体を提供することにある。

前記目的を達成するために本発明者等が鋭意検討を行ったところ、特定の珪素／アルカリ金属比の珪酸塩を特定濃度下で反応させることにより、微細径の非板状酸化珪素粉体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかる非板状酸化珪素粉体は、酸化珪素を主成分とし、略均一な開口を有したことを特徴とする。

また、前記粉体において、粉体形状が塊状であり、かつその孔の深さが50～300nmの塊状メソポーラス粉体であることが好適である。

また、前記粉体において、粉末形状が、外径20～200nmの棒状であり、且つその長手方向にメソ孔が伸長している棒状メソポーラス粉体であることが好適である。

また、前記粉体において、粉末形状が20～200nmの棒状であり、メソ孔を有さない棒状ノンポーラス粉体であることが好適である。。

また、前記粉体において、棒状体が複数でネットワーク状に集合し一次粒子を形成している棒状ノンポーラス粉体であることが好適である。

また、本発明にかかる塊状メソポーラス粉体の製造方法は、

$0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を0.1～5.0M濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH11以上で溶解する溶解工程と、

pHを10.5以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、

前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、  
を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる棒状メソポーラス粉体の製造方法は、

$0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 0.3～1.2 M 濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、

pH を 30 分以内に 10.5 以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、

前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、  
を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる棒状ノンポーラス粉体の製造方法は、

$0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 1.2～2.0 M 濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、

pH を 30 分以内に 10.5 以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、

前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、  
を含むことを特徴とする。

また、前記製造方法において、

珪酸塩は  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を主成分とすることが好適である。

また、本発明にかかる方法において、カチオン界面活性剤は四級アンモニウム塩であることが好適である。

また、本発明にかかる方法において、四級アンモニウム塩：珪酸塩はモル比で 1：1～1：50 であることが好適である。

また、本発明にかかる方法において、四級アンモニウム塩：珪酸塩はモル比で 1：3～1：20 であることが好適である。

また、前記方法において、棒状を形成する場合には、四級アンモニウム塩は炭素数 18 を越えるアルキル基を有することが好適である。

また、前記方法において、棒状を形成する場合には、四級アンモニウム塩は炭素数 18 以下のアルキル基を有し、且つ珪酸以外の酸との塩を 0.1 ~ 3 M を共存させることが好適である。

また、本発明にかかる化粧料は、前記非板状酸化珪素粉体を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかるミセル保持粉体は、界面活性能を有するカチオン性物質のミセル外殻に珪酸を配したことを特徴とする。

また、前記ミセル保持体において、ミセルを形成するカチオン性物質が四級アンモニウム塩であることが好適である。

また、前記ミセル保持体において、ミセルを形成する四級アンモニウム塩が抗菌作用を有するものであることが好適である。

また、前記ミセル保持体の製造方法は、

$0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）をカチオン性物質の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、

pH 10.5 以下とし、前記カチオン性物質で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる香料保持体は、前記メソポーラス粉体に香料を保持させたことを特徴とする。

#### [図面の簡単な説明]

図 1 ~ 4 は、珪酸塩濃度と結晶状態の関係を示す説明図である。

図 5 は、pH 調整用酸添加速度と結晶状態の関係を示す説明図である。

図 6, 7 は、pH 調整用酸の濃度と結晶状態の関係を示す説明図である。

図 8 は、本発明の一実施例にかかる塊状メソポーラス粉体の構造を示す TEM 写真である。

図 9 は、本発明で得られた塊状メソポーラス粉体の X 線回折図である。

図 10 は、図 9 に示した塊状メソポーラス粉体の窒素吸着等温線図である。

図 11 は、図 9 に示した塊状メソポーラス粉体の開口径分布の説明図である。

図 1 2 は、本発明において K O H を用いて塊状メソポーラス粉体を製造したときの X 線解説図である。

図 1 3 は、本発明で得られた棒状メソポーラス粉体の X 線回折図である。

図 1 4 は、図 1 3 に示した棒状メソポーラス粉体の窒素吸着等温線図である。

図 1 5 は、図 1 3 に示した棒状メソポーラス粉体の開口径分布の説明図である。

図 1 6 は、本発明で得られた棒状メソポーラス粉体の X 線回折図である。

図 1 7 は、図 1 1 に示した棒状メソポーラス粉体の窒素吸着等温線図である。

図 1 8 は、本発明にかかるミセル保持粉体と、比較例の X 線回折図である。

図 1 9 は、塩化ベンザルコニウムと、実施例 5 - 1 のミセル保持粉体の T G - D T A 測定の結果の説明図である。

図 2 0 は、塩化ベンザルコニウムのミセル保持粉体の抗菌作用を示す説明図であり、同図 ( a ) は塩化ベンザルコニウムを含まない場合、( b ) は塩化ベンザルコニウムに変えてステアリルトリメチルアンモニウムクロライドを含む場合、( c ) は塩化ベンザルコニウムを含む場合、( d ) は塩化ベンザルコニウムを含み且つ 7 0 ° C で培養した場合、( e ) は粉体量を多くした場合をそれぞれ示す。

図 2 1 は、本発明にかかる香料保持粉体による香料保持効果の説明図である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

本発明者らは、珪酸をアルカリにより溶解させた場合の、水溶性成分の挙動について検討を行った。

そして、本発明者らが検討を進めたところ、 $0 < \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} < 2$  とすることで、界面活性剤の存在下でも珪酸塩の溶解が可能となり、溶解状態にある珪酸イオンを四級アンモニウム塩ミセル上に析出させることにより、極めて均質性の高い非板状酸化珪素粉体を得られることが明らかとされた。

前記  $\text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O}$  が 2 以上となると、カチオン性界面活性剤の添加により珪酸塩の溶解度が低下し液が白濁する。そして、非溶解状態の珪酸塩粒子がミセル上に集積することにより、最終的に得られた粉体の均質性に影響を与える。

この点で、一般に  $\text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O}$  が 2 を越える水ガラスなどを原料として用いた場合には、カチオン性界面活性剤の存在により白濁し良好な溶解状態とはなら

ず、均質なメソポーラス粉体を得ることができない。このように $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$ が2以上の組成よりメソポーラス粉体を形成する技術として特表平5-503499に示すものがあるが、これは実質的にアルミニウム化合物共存のメソポーラス粉体を調製する技術であり、該アルミニウム化合物の触媒活性に関しては何らの改善もなされていない。

また、珪酸塩濃度が特定範囲にあることで、棒状メソポーラス粉体ないし棒状ノンポーラス粉体を調製することができるのである。

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

#### 珪酸塩

本発明において用いられる珪酸塩は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$ （Y：アルカリ金属原子）のものであり、前記アルカリ金属原子としては特にNaあるいはKが入手しやすさなどの点で好適である。

前記珪酸塩は、各種の「ケイ素を含有する物質」を例えばNaOHなどのアルカリと反応させることにより形成することができる。

前記「ケイ素を含有する物質」としては、酸化ケイ素、珪酸塩、シリコンアルコキシド、水ガラスなどが挙げられる。

珪酸塩としては、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 等が等が挙げられる。

また、シリコンアルコキシドとしては、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケートなどが挙げられるが、これら単独での反応性は低いため、たとえば珪酸塩とともに用いられることが好適である。。

また、水ガラスとしては、例えばJIS1号、JIS2号、JIS3号などが挙げられる。

なお、これらの「珪素を含有する物質」は、そのほとんどは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が2.0を越えており、均質な非板状酸化珪素粉体を製造することが困難となるそこで、たとえば水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤を加え、溶解することにより $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$ と表示され得る珪酸塩を得ることができる。

なお、本発明において用いられる珪酸塩は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 0.5$ の場合には、メソポーラス粉体の形成自体には支障無いが、アルカリ剤が過剰で無駄を生じる。また、 $2 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の場合には、その水溶液は白濁状態で完全



な溶解状態にはなりにくく、均質な酸化珪素粉体の形成自体が困難となる。このため、本発明においては  $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$ 、特に好ましくは  $0.5 \leq \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} \leq 1.9$  が好ましい。

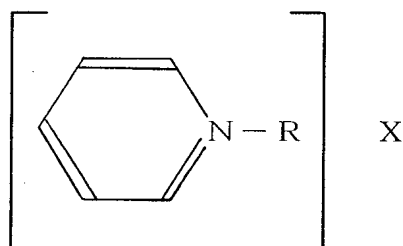
#### カチオン界面活性剤

一方、カチオン界面活性剤としては、四級アンモニウム塩が好ましい。

この四級アンモニウム塩としては、

アルキル系四級アンモニウム塩  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$ 、及び

環式四級アンモニウム塩



なお、上記各アンモニウム塩において、

R : H, アルキル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、水酸基、ヒドロキシアルコキシル基

X :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

等の構造を有するものが例示される。

これらの四級アンモニウム塩は、水溶液中で pH を 10.5 以下とすることにより棒状ミセルを形成することが必要である。

なお、四級アンモニウム塩の R が炭素数 18 を越えるアルキル基であると、特に棒状を形成しやすい。

また、四級アンモニウム塩の R が炭素数 18 以下のアルキル基の場合には、珪酸以外の酸残基、例えば  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  との塩を 0.1 ~ 3 M 共存させることが棒状とする上では好適である。

また、本発明において特徴的なメソポーラス粉体の製造方法は、以下のように構成される。

### 溶解工程

前記珪酸塩と、カチオン界面活性剤を混合し、室温ないし両者が溶解する温度まで上昇させる。混合時のpHが11未満の場合、ないし $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ の場合には、アルカリ剤を添加し、pH11以上、かつ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 2$ とする。

この反応に要する保持時間は、両者が溶解すれば昇温に要する程度の比較的短時間でよい。

なお、珪酸塩に対するカチオン界面活性剤の割合はモル比で好ましくは0.02～1.0、特に好ましくは0.05～0.3である。

珪酸塩に対しカチオン界面活性剤がモル比で0.02未満の場合には、前記カチオン界面活性剤の棒状ミセルの生成量が少なくなり、またモル比が1.0を越える場合には未反応カチオン界面活性剤が大量に残存し、いずれにしても無駄を生じる。

### 縮合工程

上記溶解工程で得られた溶液に対して、酸を添加してpHを10.5以下にする。

この結果、カチオン界面活性剤ないしその球状ミセルが集合して棒状ミセルを形成する。また、pH11以上では溶解状態にあった珪酸イオンがpH10.5以下とすることで縮合し、前記カチオン界面活性剤の棒状ミセルの外周に珪酸が配置される。この操作によりヘキサゴナル構造の配列を持つ粉体が形成される。pH10.5を越えていると上記効果が十分に発揮できない。

### 除去工程

上記粉体が析出した分散液を濾過し、その後カチオン界面活性剤を除去する。この除去操作としては、水洗および焼成が挙げられる。この除去操作によりカチオン界面活性剤が除去されメソポーラス粉体を得ることができる。

### $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ の検討

まず、本発明において特徴的な $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ について検討を行った。

すなわち、試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）適量をイオン交換水1Lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製#200）300gを

加え、攪拌する。この分散液を700℃にて5時間焼成して、珪酸ナトリウムを得た。

そして、本発明者らは表1に示すような各種 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の珪酸ナトリウムを調製し、それを原料としてメソポーラス粉体の製造を試みた。

表1

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	0.5	1.0	1.5	2.0
pH	12.05	11.95	11.65	11.35
溶解状態	完全溶解	完全溶解	完全溶解	半透明
比表面積	1066	1126	1142	1052

なお、X線回折の測定も同時に行った。この測定は、日本電子製JDX-350を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線をX線源として2度(2 $\theta$ )/分で行った。スリット幅は、1度-0.2mm-1度である。

この実験の結果より、珪酸ナトリウムが溶解状態にあると、X線回折の結果からヘキサゴナル構造が形成されていることが確認された。しかしながら、珪酸ナトリウムが完全に溶解しない状態では均質な酸化珪素粉体を得られない場合があった。

上記表より明らかなように、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ は2.0未満が好ましく、この点で例えば水ガラスなど2.0を越えるものをそのまま用いたのでは適正な粉体を製造することができないことが理解される。

なお、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が2の場合には、溶解が不能な場合があり、この場合にはヘキサゴナル構造の形成ができなかった。そして、安定にヘキサゴナル構造を形成するには、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が1.9程度までが特に好適であった。

#### 珪酸塩濃度

本発明において酸化珪素粉体を棒状に形成するため、珪酸塩濃度の調整を行うことが好適である。

すなわち、メタ珪酸ナトリウム所定モルと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)所定モルを1Lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2Nの塩酸水溶液にてpHを8～9に調整した。

この後、ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

表 2

メタ珪酸濃度 (M)	0.15	0.5	1.0	1.5
BTC (M)	0.03	0.1	0.2	0.3
性状	塊状メソポーラス 図 1	棒状メソポーラス 図 2	棒状メソポーラス 図 3	棒状ノンポーラス 図 4

同結果より明らかなように、珪酸濃度が0.15Mではメソポーラスではあるものの塊状となる。また1.5Mでは棒状ではあるものの開口がほとんど無くなる。

そして、本発明者らの検討により、珪酸塩濃度が0.1M以上で塊状メソポーラス粉体を調製することが可能となる。そして、後述するpH変化速度を調整することにより、0.3～1.2Mまでの濃度で棒状メソポーラス粉体となり、1.2M以上で棒状ノンポーラス粉体を得られることが確認された。

#### pH調整用酸添加速度

本発明において粉体を棒状に形成するためには、前記縮合工程において添加するpH調整用酸の添加速度の調整を行うことが好適である。

すなわち、前記同様メタ珪酸ナトリウム0.5モルと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.1モルを1Lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2Nの塩酸水溶液にてpHを8～9に調整した。このときの2N-塩酸の添加速度を変化させた。この後、ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

表 3

塩酸添加速度	2ml/min	120ml/min
pH変化に要する時間	150分	2.5分
性状	塊状メソポーラス 図 5	棒状メソポーラス 図 2

同結果より明らかなように、2N-塩酸添加速度が2ml/minでは塊状メソポー

ラスとなり、120 ml/minでは棒状メソポーラスとなる。

さらに詳細な検討の結果、棒状メソポーラス粉体を調製するには、前記条件では塩酸添加速度は10 ml/min以上（pH変化所用時間30分以下）であることが好適である。

#### pH調整用酸濃度

本発明において粉体を棒状に形成するためには、前記縮合工程において添加するpH調整用酸濃度の調整を行うことが好適である。

すなわち、前記同様、メタ珪酸ナトリウム0.5モルと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド（BTC）0.1モルを1Lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に各種濃度の塩酸水溶液を120 ml/minにてpHを8～9に調整した。この後、前記同様ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

表 4

塩酸添加速度	0.2 N	2 N	5 N
pH変化に要する時間	35分	2.5分	1分
性状	塊状メソポーラス 図 6	棒状メソポーラス 図 2	棒状メソポーラス 図 7

同結果より明らかなように、0.2 N-塩酸を用いるとメソポーラスではあるが、塊状となってしまう、棒状メソポーラス粉体とするためには2 N-塩酸以上であることが好ましい。また、5 N-塩酸を用いると棒状メソポーラスではあるが、やや崩れた状態となるため、好ましくは1～5 N-塩酸、特に好ましくは1.5～3規定程度である。

前記酸添加速度に関する結果と考えあわせると、pH変化速度に要する時間が棒状、塊状の相違を規定していると考えられ、溶解工程より縮合工程へ移行する際のpH調整に要する時間が30分以上であると塊状となり、30分以下であると棒状となる傾向がある。

同様な方法で各種粉体の製造を行った場合の物性値を以下に示す。

表 5

	塊状メソポーラス粉体	棒状メソポーラス粉体	棒状ノンポーラス粉体
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.5 mol/l	0.5 mol/l	1.5 mol/l
酸添加速度	2 ml/min	120 ml/min	120 ml/min
比表面積	1100 m <sup>2</sup> /g	900 m <sup>2</sup> /g	50 m <sup>2</sup> /g
吸油量	300 ml/100g	500 ml/100g	400 ml/100g
細孔径	30 Å	35 Å	—

上記表 5 より明らかなように、棒状メソポーラス粉体は比表面積は塊状メソポーラス粉体よりも小さいにも関わらず吸油量が大きく、優れた吸油特性を有していることが理解される。

なお、上記吸油量は J I S 規格に準じ、下記のように測定した。

すなわち、試料 1～5 g を測定板上の中央部にとり、スクワランをビュレットから 1 回に 4, 5 滴ずつ、徐々に試料に滴下し、その都度全体をへらで十分に練り合わせる。滴下及び練り合わせを繰り返す、全体が固いパテ状の固まりとなったら 1 滴ごとに練り合わせ、へらを用いて螺旋形に巻くことができる状態になった時を終点とする。

なお、本発明にかかるメソポーラス粉体には優れた吸油性、及び細孔を有することによる内包物質の保護、徐放効果を有しており、医薬品担体、カラム充填剤、あるいは化粧品、食品などへの応用が期待される。

また、本発明にかかる棒状粉体集合体は細孔を有さないにも関わらず大きな比表面積を有しておる。このため、各種修飾基を導入してカラム充填剤などとして用いることにより、細孔によるテーリングを生じることが少なく、しかも優れた分離能を発揮することができる。また、一粒子単位で見た場合、棒状体が多数絡み合ったネットワーク状となっているため、一粒子内に間隙を有した構造となっている。このため、例えば優れた吸油性、吸水性を有しており、医薬品担体、あるいは化粧品、食品などへの応用が期待される。

上記表 5 より明らかなように、化学的親和性を用いて物質の分別を行うカラム充填剤としてみた場合、棒状ノンポーラス粉体は官能基による修飾が有効な表面

積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  というのは良好なものと考えられ、さらに細孔を有さないことにより、テーリングなどを生じにくくなることが期待される。さらに、棒状粉体は比表面積は塊状メソポーラス粉体よりも小さいにも関わらず吸油量が大きく、優れた吸油特性を有しており、また化学的変性が界面で生じやすいことを考慮すれば、吸油量が大きいにもかかわらず比表面積が相対的に小さいことは、油分などを安定且つ大量に保持し得ることが示唆する。

更に、例えば内包物質あるいは使用環境に応じて、疎水化、親水化表面処理などを行うことも好適である。

以下、本発明のより具体的な実施例について説明する。

### 塊状メソポーラス粉体

#### 実施例 1-1

試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製） $400 \text{ g}$ をイオン交換水  $1 \text{ L}$ に溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製 #200） $300 \text{ g}$ を加えて攪拌する。この分散液を  $700^\circ\text{C}$ にて5時間焼成して珪酸ナトリウム（ $\text{NaSiO}_3$ ）を得た。前記珪酸ナトリウム  $0.1 \text{ mol}$ とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド  $0.5 \text{ mol}$ をイオン交換水  $1 \text{ L}$ に添加し、 $50^\circ\text{C}$ にて溶解した。このときの  $\text{pH}$ は  $11.8$ であった。さらに、 $2 \text{ N-HCl}$ を徐添し、 $\text{pH}$ を  $8.5$ に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を  $700^\circ\text{C}$ にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

#### 実施例 1-2

市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク） $0.5 \text{ mol}$ とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド  $0.1 \text{ mol}$ をイオン交換水  $1 \text{ L}$ に添加し、 $70^\circ\text{C}$ にて溶解した。このときの  $\text{pH}$ は  $11.75$ であった。さらに、 $2 \text{ N}$ の  $\text{HCl}$ を徐添し、 $\text{pH}$ を  $8.5$ に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥させた。この乾燥粉末を  $700^\circ\text{C}$ にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

図8には、以上のようにして得た塊状メソポーラス粉体のTEM写真が示されている。同図には粉体中に平行に延びる開口が示されており、同様にして観察し

たところ、本発明においては開口深さが50～300nmであった。そして、この程度の開口深さは、物質を保持したときの放出効率などの観点から好ましいものである。

### 実施例1-3

試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）30gをイオン交換水1Lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製#200）30gを加え、攪拌する。この溶解液にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molを添加し、70℃で溶解した。このときのpHは11.5であった。さらに、2N-HClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

ここで得られたメソポーラス粉体のX線回折図を図9に、窒素吸着等温線を図10に、開口径分布を図11に、それぞれ示す。

なお、窒素吸着等温線はB. E. T法に基づきユアサアイオニクス社販売のオートソープ全自動ガス吸着量測定装置を用いて測定した。

図9より、回折強度はヘキサゴナル構造構造を示す4本の回折ピークを示している。また、図10に示す窒素吸着等温線の、相対蒸気圧（ $P/p_0$ ）=0.35付近の急峻な立ち上がりは開口径の均一性を示しており、より具体的には図11に示す開口径分布の通りである。

次に、前記水酸化ナトリウムを等モルで水酸化カリウムに置き換えた以外、同様に製造したメソポーラス粉体のX線回折図を図12に示す。

同図より、水酸化ナトリウム以外のアルカリであっても本発明のメソポーラス粉体の製造に用い得ることが理解される。

### 実施例1-4

市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5molと、セチルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1Lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは11.84であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス



粉体を得た。

#### 実施例 1-5

市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5 molとラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.2 molをイオン交換水1 Lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは11.92であった。さらに、2 NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

#### 実施例 1-6

市販のオルト珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5 molとステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1 mol及びフェニルトリメチルアンモニウムクロライド0.1 molをイオン交換水1 Lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは12.05であった。さらに、2 NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

#### 実施例 1-7

市販の水ガラス（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.0$ ）500 gとイオン交換水500 gの混合液にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.5 molを添加し70℃にて溶解した。このときのpHは11.68であった。さらに、2 NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

#### 実施例 1-8

$\text{SiO}_2$  30 gと、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1 molをイオン交換水1 Lに分散・溶解し、2 gのNaOHを添加して溶解させ、70℃にて3時間攪拌した。このときのpHは11.23であった。さらに、2 NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成してメソポーラス粉体を得た。

以上の各実施例により製造されたメソポーラス粉体の物性を以下の表 6 に示す。

表 6

	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	S. S. A ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	TotalPoreVolume (cc)
実施例1-1	36.78	42.47	1125	2.06
実施例1-2	38.38	44.32	1074	1.73
実施例1-3	35.31	40.77	1210	1.84
実施例1-4	34.62	39.98	1165	1.01
実施例1-5	33.31	38.46	637	0.51
実施例1-6	36.78	42.47	1077	2.32
実施例1-7	37.56	43.37	1220	1.22
実施例1-8	36.03	41.61	1242	1.01

### 棒状メソポーラス粉体

#### 実施例 2-1

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5 mol と、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.1 mol を 1 L のイオン交換水に溶解させた。このときの温度は 70℃ とし、溶解直後に 2 N-塩酸を 120 ml/min の流速で添加し、pH を 8~9 に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃ にて 3 時間焼成して粉末を得た。

ここで得られたメソポーラス粉体の X 線回折図を図 13 に、窒素吸着等温線を図 14 に、開口径分布を図 15 に、それぞれ示す。

図 13 より、回折強度はヘキサゴナル構造構造を示す 4 本の回折ピークを示している。また、図 14 に示す窒素吸着等温線の、相対蒸気圧 ( $P/p_0$ ) = 0.45 付近の急峻な立ち上がりは開口径の均一性を示しており、より具体的には図 15 に示す開口径分布の通りである。

#### 実施例 2-2

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5~1.2 mol、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.05~0.24 mol を 1 L のイオン交換水に溶解させる。このときの温度は 70℃ とし、溶解直後に 2 N-塩酸にて pH を

8～9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{BTC}=1/0.1$ ないし $1/0.2$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

#### 実施例 2-3

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5～1.2 mol、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (STC) 0.05～0.24 mol及び塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ) 0.5～2 molを1 Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例 2-2と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STC}/\text{NaCl}=1/0.1/1\sim4$ ないし $1/0.2/1\sim2$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

#### 実施例 2-4

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5～1.2 mol、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (STC) 0.05～0.24 mol及び臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.5～2 molを1 Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例 2-2と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STC}/\text{NaBr}=1/0.1/1\sim4$ ないし $1/0.2/1\sim2$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

#### 実施例 2-5

オルト珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) 0.5～1.2 mol、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.05～0.24 molを1 Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例 2-2と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4/\text{BTC}=1/0.1\sim1/0.2$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

#### 実施例 2-6

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5～1.2 mol、ベヘニルトリメチル

アンモニウムクロライド (BTC) 0.05~0.24 mol及び二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 0~0.5 molを1 Lのイオン交換水に溶解させる。この後、前記実施例2と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 < 1.3 \text{ mol}$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

#### 実施例2-7

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5~1.2 mol、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド (STB) 0.05~0.24 mol及び臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) 0.2~2 molを1 Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例2と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{STB} / \text{NaBr} = 1 / 0.1 / 1 \sim 4$  ないし  $1 / 0.2 / 1 \sim 2$  とした。

この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

### 棒状ノンポーラス粉体

#### 実施例3-1

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5 molと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.1 molを1 Lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2 N-塩酸を120 ml/minの流速で添加し、pHを8~9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して棒状ノンポーラス粉体を得た。

ここで得られた粉体のX線回折図を図16に、窒素吸着等温線を図17に、それぞれ示す。

図16より、回折強度大きな回折ピークを示しておらず、しかも、図17に示す窒素吸脱着等温線の略一致は、細孔が実質的に存在していないことを示している。

#### 実施例3-2

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 1.3~2.0 mol、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.13~0.2 molを1 Lのイオン交換水に

溶解させる。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2N-塩酸にてpHを8～9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して棒状粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{BTC}=1/0.1$ ないし $1/0.2$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状ノンポーラス粉体を調製することができた。

### 実施例3-3

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 1.3～2.0mol、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (STC) 0.13～0.2molを1Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例3-2と同様にして棒状粉体を得た。

この範囲内では、いずれも棒状粉体を調製することができた。

### 実施例3-4

メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 1.2～2.0mol、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (STC) 0.12～0.2mol及び二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 0～1.5molを1Lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例3-2と同様にして棒状ノンポーラス粉体を得た。

なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{SiO}_2>1.2\text{mol}$ とした。

この範囲内では、いずれも棒状ノンポーラス粉体を調製することができた。

## 化 粧 料

また、本発明に従って製造された酸化珪素粉体は、前述したように極めて吸油性が高く、例えば化粧品などの皮膚外用剤に配合すると、皮脂を適宜吸着し、皮膚上での保持力を向上させることができる。

このように皮膚外用剤中へ酸化珪素粉体を配合する場合の配合量は、化粧料の形態に応じて任意であり、一般的には0.1～80重量%である。乳化、分散系の製品の場合には0.1～50重量%が一般的であり、粉末状あるいは粉末プレス系の製品の場合には0.1～70重量%が一般的である。

また、上記の酸化珪素粉体に加え、外用剤に一般的に配合されるその他の成分を本発明の効果を損なわない質的、量的範囲で配合することができる。例えば保湿剤、ワックス、顔料、油分、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、

アルカリ、水溶性高分子、油溶性高分子、粘土鉱物などを挙げることができる。

下記表 7 のようなパウダリーファンデーションを調製し、前記メソポーラス粉体の効果を検証した。

表 7

	配合例4-1	比較例4-1	比較例4-2	比較例4-3
<b>多孔性粉体</b>				
棒状メソポーラス粉体	5. 0			
シリカゲル		5. 0		
ゼオライト			5. 0	
<b>通常粉体</b>				
タルク	10. 0	10. 0	10. 0	15. 0
マイカ	52. 95	52. 95	52. 95	52. 95
酸化鉄黄	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
酸化鉄赤	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
酸化鉄黒	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05
酸化チタン	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
<b>油分</b>				
流動パラフィン	20. 0	20. 0	20. 0	20. 0
ラノリン	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
エチルパラベン	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
香料	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
<b>効果</b>				
すべり	○	△	△	○
化粧持ち	○	○	○	×

粉末をそれぞれヘンシェルミキサーに仕込み、均一に攪拌した後に残りの成分を添加し均一に混合した。混合物をアトマイザーで粉砕し、中皿に形成しパウダリーファンデーションを得た。

上記表 7 を参酌すると、シリカゲルあるいはゼオライトなどの多孔性粉体を配合した場合（比較例 4-1, 2）、多孔性粉体の配合されていない場合（比較例 4-3）と比較して、化粧持ちの点などで改善が認められる。しかしながら、肌に塗布する際のすべりなどに問題があり、未だ十分な改善とはいえない。

一方、棒状メソポーラス粉体を配合した場合には、使用性、化粧持ちともに改善が認められ、棒状メソポーラス粉体の優れた特性を示唆するものであった。

なお、塊状メソポーラス粉体、棒状ノンポーラス粉体にも同様の効果が認められた。

#### 化粧持ち（耐汗性）の評価

上記皮膚外用剤を20～29歳の女性パネル各20名に顔面に塗布させたのち、2時間室内で読書させる。その時点の化粧持ちを自己判定させたのち屋外で2 Kmランニングさせる。ランニング終了後発汗による化粧のくずれを下記の評価基準に従い自己判定させた。

#### <判定基準>

- ◎：化粧くずれをしたと回答したパネルの人数が 0名  
 ○：化粧くずれをしたと回答したパネルの人数が 1～5名  
 △：化粧くずれをしたと回答したパネルの人数が 6～11名  
 ×：化粧くずれをしたと回答したパネルの人数が 12名以上

次に、本発明者等は前記表8の組成物に対し、サリチル酸メチルを添加し、その刺激性および効果の持続性について検討を行った。

表8

	配合例4-2	比較例4-4	比較例4-5	比較例4-6
<b>多孔性粉体</b>				
棒状メソポーラス粉体	5. 0			
シリカゲル		5. 0		
ゼオライト			5. 0	
<b>通常粉体</b>				
タルク	10. 0	10. 0	10. 0	15. 0
マイカ	51. 95	51. 95	51. 95	51. 95
酸化鉄黄	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
酸化鉄赤	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
酸化鉄黒	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05
酸化チタン	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
<b>油分</b>				
流動パラフィン	20. 0	20. 0	20. 0	20. 0

- 22 -

ラノリン	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
エチルパラベン	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
サリチル酸メチル	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
香料	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
<hr/>				
効果				
皮膚刺激	◎	△	△	×
効果の持続性	◎	△	△	×

油相に配合されたサリチル酸メチルは紫外線吸収剤として有用であるが、大量に配合した場合には皮膚刺激性を呈する場合があった。これに対して多孔性粉体を配合することにより、該多孔性粉体がサリチル酸メチルを吸着し、外相との平衡関係により徐々にサリチル酸メチルが放出されるため、塗布当初の皮膚刺激性は低減され、また効果の持続性も図られる。

前記表 8 を参酌すると、サリチル酸メチルの皮膚刺激性はシリカゲルあるいはゼオライトなどの多孔性粉体によっても軽減されるが、特にメソポーラス粉体により極めて良好に抑制される。また、紫外線吸収効果の持続性も大幅に向上する。

同様の効果は塊状メソポーラス粉体にも認められた。

なお、上記効果の評価は以下のように行った。

すなわち、前記組成の試料を男女各 25 名のパネルの上腕に塗布し、塗布後 30 分間にヒリヒリ感などの刺激性について、また 3 時間後での効果の持続性について評価した。各判定の基準は以下の通りとした。

#### 皮膚刺激性

◎：50 人中 0～5 名が肌にヒリヒリ感を認めた。

○：50 人中 6～20 名が肌にヒリヒリ感を認めた。

△：50 人中 21～35 名が肌にヒリヒリ感を認めた。

×：50 人中 36～50 名が肌にヒリヒリ感を認めた。

#### 効果持続性

◎：50 人中 36～50 名が効果の持続感を認めた。

○：50 人中 21～35 名が効果の持続感を認めた。

△：50 人中 6～20 名が効果の持続感を認めた。



×：50人中0～5名が効果の持続感を認めた。

次に本発明者等はメソポーラス粉体とその効果の関係について検討した。

表 9

配合例	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11
<b>多孔性粉体</b>									
棒状メソポーラス粉体	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	80.0
<b>通常粉体</b>									
タルク	34.99	34.9	34.5	34.0	30.0	25.0	5.0	0	0
マイカ	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	46.95	31.95	1.95
酸化鉄黄				1.0					
酸化鉄赤				0.5					
酸化鉄黒				0.05					
酸化チタン				5.0					
<b>油分</b>									
流動パラフィン				5.0					
ラノリン				5.0					
エチルパラベン				0.3					
サリチル酸メチル				1.0					
香料				0.2					
<b>効果</b>									
皮膚刺激	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
効果の持続性	×	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
ざらつき	○	○	○	○	○	○	○	○	△

上記表 9 より明らかなように、メソポーラス粉体の添加効果は 0.1 % 程度から認められ、さらに 1.0 % 程度の配合からその効果が明瞭となる。一方、本発明において特徴的な効果は、その添加量を相当量まで増やしても問題なく発揮される。ただし、メソポーラス粉体の粒径などにもよるが、80 重量%となると、ややざらつきがでる傾向にある。

従って、本発明に係る皮膚外用剤において、メソポーラス粉体の配合量は 0.1 % 以上、好ましくは 1.0 % ～ 80 重量%である。

以下、本発明の組成物の具体的配合例を説明する。

#### 配合例 4-12 口紅

ポリエチレンワックス	3 %
セレシンワックス	1 0
カルナバロウ	2
キャンデリラロウ	5
流動パラフィン	3 0
ヒマシ油	1 5
ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン	2 0
オリーブ油	1 1
赤色酸化鉄	0 . 2
赤色 2 0 2 号	1 . 8
酸化珪素粉体	2

#### <製法>

油分およびワックスを 85～90℃にて加熱溶解し、このものに顔料を加えて分散する。直ちに減圧脱気し、所定の容器に移し、冷却固化して口紅を得た。

この口紅は塗布後に落ちにくいものであった。

#### 配合例 4-13 プレス状アイシャドー

タルク	2 6
マイカ	3 5
チタンコーティッドマイカ	2 0
流動パラフィン	2 . 8
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2
酸化珪素粉体	5
ソルビタンモノオレート	1
群青	8
赤色 2 0 1 号	0 . 2

#### <製法>

チタンコーティッドマイカを除く粉末をヘンシェルミキサーで混合した後、油

分、界面活性剤を加え、パルベライザーにて粉碎した。さらにチタンコーティングドマイカを加え、ヘンシェルミキサーにて均一に混合した。このものを所定の中皿に圧縮成型してアイシャドーを得た。

#### 配合例 4-14 ベビーパウダー

酸化珪素粉体	4 0
タルク	5 8 . 7
クエン酸	0 . 2
ベンガラ	0 . 0 1
流動パラフィン	1
香料	0 . 0 9

#### <製法>

クエン酸を 9 9 % アルコールに溶解し、タルクに添加しヘンシェルミキサーで混合後、8 0 °C にてアルコールを除去する。さらに残部を加え、アトマイザーにて粉碎する。所定の容器にそのまま移しベビーパウダーを得る。

#### 配合例 4-15 乳化ファンデーション

ステアリン酸	0 . 7
イソプロピルミリステート	4
スクワラン	2 2
ポリオキシエチレン (1 0 モル) ステアリルエーテル	2
セチルアルコール	0 . 3
タルク	7
酸化珪素粉体	3
酸化鉄顔料	2 . 5
赤色 2 0 2 号	0 . 5
防腐剤	0 . 0 9
トリエタノールアミン	0 . 4 2
プロピレングリコール	5
精製水	5 2 . 1 9
香料	0 . 3

## &lt;製法&gt;

油分、界面活性剤を加熱混合溶解した後、顔料部を添加し、均一に分散する。これにトリエタノールアミン、プロピレングリコールを精製水中に溶解して加熱したものを添加して乳化する。これを攪拌冷却して、香料を加えて均一にし、容器に充填して乳化ファンデーションを得た。

配合例 4-16 頬紅

タルク	30
マイカ	35
酸化チタン	3
チタンコーティッドマイカ	5.5
赤色202号	0.5
酸化珪素粉体	3
ソルビタンジイソステアレート	1
スクワラン	7
メチルフェニルポリシロキサン	15

## &lt;製法&gt;

顔料部を混合し、これに他の成分を加熱溶解して加え、混合、粉碎する。これの中皿に成型し、プレス状の頬紅を得た。

配合例 4-17 液状アイライナー

イソパラフィン	58.97
炭化水素系樹脂	5
カルナバロウ	1
キャンデリラロウ	5
コレステロール	2
エチルアルコール	5
精製水	8
有機変性モンモリロナイト	3
酸化鉄黒	10
酸化珪素粉体	1

ソルビタンモノステアレート	1
香料	0.03

#### <製法>

イソパラフィンの一部に活性剤、水、有機変性モンモリロナイトおよび顔料を加え、均一に分散混合し、85℃にしておく。釜にイソパラフィンの残部、樹脂、ワックスを加え、90℃にて均一に溶解させる。ここに予め調製しておいた分散液を添加し、85℃～90℃にて分散混合し、香料を加え、徐冷し30℃とする。所定の容器に充填し、耐水性のアイライナーを得る。

#### 配合例 18 両用ファンデーション

シリコーン処理酸化チタン	20
シリコーン処理マイカ	22
シリコーン処理酸化鉄	3
酸化珪素粉体	5
流動パラフィン	4.5
メチルポリシロキサン (100cs)	25
メチルヒドロジェンポリシロキサン (20cs)	20
ソルビタンセスキオレート	0.5

#### <製法>

顔料部を均一に混合後、油分、活性剤を加え、混合する。アトマイザーで粉碎後、所定の中皿にプレス成型する。

以上説明したように、酸化珪素粉体を配合した皮膚外用剤は、皮膚上での保持性がよく、しかも使用感を良好とすることができる。

#### ミセル保持粉体

本発明者らは、棒状ないし塊状メソポーラス粉体の調製する際の外殻に酸化珪素が析出したミセルに着目した。そして、メソポーラス粉体を調製する際にはミセルを構成するカチオン性界面活性剤を除去するが、カチオン界面活性剤として薬剤などの機能性物質を用いるか、あるいはカチオン界面活性剤と共にミセルを生成し得る物質を珪酸で被覆した状態のミセル保持粉体について検討を行った。

すなわち、開口を有する担体に後から被保持物質を挿入するのではなく、被保持物質の集合体に対して外殻を形成することを検討したのである。

この結果、本発明にかかるミセル保持粉体が前記メソポーラス粉体と同様にヘキサゴナル構造を有し、しかも開口中に含まれるカチオン性物質を徐放する機能を有することを見出した。

本発明にかかる粉体は、被保持物質であるカチオン性物質が形成するミセルの周囲に珪酸よりなる外殻を形成したものであるから、開口中のカチオン性物質の存在量はほぼ100%であり、しかも開口径とカチオン性物質の分子径等を考慮するまでもなく、常に適正に保持状態を保つことができる。

#### カチオン性物質

前述したように、開口中に内包されるべきカチオン性物質としては、四級アンモニウム塩ないし四級アンモニウム塩と共にミセルを構成し得る物質が好ましい。

この四級アンモニウム塩を、具体的に例示すれば、たとえばアルキル系四級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド等のジアルキルジメチルアンモニウム塩、オクチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等、環式四級アンモニウム塩としては、セチルピリジニウムクロライド等のアルキルピリニジウム塩、アルキルイソキノリニウム塩等、が挙げられる。

これらの四級アンモニウム塩は、水溶液中でpHを10.5以下とすることにより棒状ミセルを形成することが必要である。

これらの四級アンモニウム塩のうち、抗菌作用を有するものとしては、塩化ベンザルコニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられ、これらの四級アンモニウム塩を用いることにより、抗菌作用を有するミセル保持粉体を得ることができる。

以下、本発明のより具体的な実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

### 実施例 5-1

試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）400 gをイオン交換水 1 Lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製 # 200）300 gを加えて攪拌する。この分散液を700℃にて5時間焼成して珪酸ナトリウム（ $\text{NaSiO}_3$ ）を得た。前記珪酸ナトリウム0.5 molと塩化ベンザルコニウム1 molをイオン交換水 1 Lに添加し、50℃にて溶解した。このときのpH 12.13であった。さらに、2N-HClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して室温にて乾燥し塩化ベンザルコニウムを保持した粉体を得た。

### 比較例 5-1

実施例 5-1と同様の方法で、開口中に塩化ベンザルコニウムを含むミセル保持粉体を調整し、得られた粉体を700℃にて5時間焼成し、開口中の塩化ベンザルコニウムを除去し、開口中になにも含まないメソポーラス粉体を得た。

本発明のミセル保持粉体の物性を検討した。

まず、本発明者らは上記実施例 5-1 及び比較例 5-1 をX線回析した。

X線回析の測定は、日本電子製JDX-350を用い、 $\text{CuK}\alpha$ をX線源として2度（ $2\theta$ ）/minで行った。スリット幅は、 $1\theta-0.2\text{mm}-1\theta$ である。

結果を図18に示す。

図より明らかなように、実施例 5-1 では比較例 5-1 同様に、ヘキサゴナル構造を有するミセル保持粉体が製造される。従って、開口中にカチオン性物質が残存する状態でも、これを取り除いた場合と同様のミセル保持構造が形成されていることが示唆される。

次に、実施例 5-1 のTG-DTA測定を行い、開口中に含まれる塩化ベンザルコニウムのTG-DTAと比較し、実施例 5-1 における塩化ベンザルコニウムの放出性について検討を行った。

結果を図19に示す。

図より明らかなように、塩化ベンザルコニウムは193℃付近で急激な質量変化を生じ、吸熱反応により分解されているものと思われる。一方で、実施例 5-

1の結果では、該粉体の質量変化は徐々に起こっており、外殻であるミセル保持粉体は700℃の高温においても分解されることはないので、この質量変化は保持される塩化ベンザルコニウムの質量変化であり、塩化ベンザルコニウムが徐放されていることが示唆される。

また、実施例5-1においては、質量変化が150℃～300℃にかけて徐々に起こっていることから、本発明においては、高温においても塩化ベンザルコニウムが分解されることなく保持され、徐放されていることが明らかになった。

さらに、塩化ベンザルコニウムの抗菌性の実施例5-1においても示されることを示すべく、実施例5-1、比較例5-1及び、下記の方法により調整した実施例5-2を用いて培養実験を行った。

#### 実施例5-2

試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）400gをイオン交換水1Lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製#200）300gを加えて攪拌する。この分散液を700℃にて5時間焼成して珪酸ナトリウム（ $\text{NaSiO}_3$ ）を得た。前記珪酸ナトリウム0.5molとステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.5molをイオン交換水1Lに添加し、50℃にて溶解した。このときのpH11.8であった。さらに、2N-HClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して室温にて乾燥し、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドを保持した粉体を得た。

図20より明らかなように、塩化ベンザルコニウムを焼成により除去した比較例1においてはシャーレ全面に菌が繁殖しており、抗菌作用は示されていない（図20（a））。また、塩化ベンザルコニウムより弱い抗菌作用しか示さないステアリルトリメチルアンモニウムクロライドを開口中に含む実施例5-2では、粉体周辺の一部でコロニーの欠落がみられる（図20（b））。さらに、強い抗菌作用を示す塩化ベンザルコニウムを開口中に含む実施例5-1では、粉体周辺に実施例5-2より広範なコロニーの欠落がみられた（図20（c））。

さらに、実施例5-1の粉体を用いて培養温度を70℃として培養実験を行ったところ、70℃で培養した場合にも室温で培養した場合（図20（c））同様のコロニーの欠落がみられた（図20（d））。また、実施例5-1の粉体の量を



倍の10gとし、70℃で培養したところ、さらに広範な部分でコロニーの欠落が観察され（図20（e））、強い抗菌作用が働いていることが明らかとなった。

従って、本発明のミセル保持粉体は、開口中に含むカチオン性物質の性質を保持する機能的粉体であることが示唆される。

また、本発明に従って製造されたミセル保持粉体は、例えば化粧品などの皮膚外用剤に配合すると、保持されたカチオン性物質、たとえば抗菌作用を有する塩化ベンザルコニウム等を徐放し、機能性化粧料を得ることができる。

このように皮膚外用剤中にミセル保持粉体を配合する場合、該ミセル保持粉体の配合量は、皮膚外用剤の形態に応じて任意であるが、一般的には0.1～80重量%である。なお、乳化、分散系の製品の場合には通常0.1～50重量%とし、粉末状あるいは粉末プレスド系の製品の場合には0.1～70重量%とするのが一般的である。

また、上記のミセル保持粉体に加え、外用剤に一般的に配合されるその他の成分を本発明の効果を損なわない質的、量的範囲で配合することができる。例えば保湿剤、ワックス、顔料、油分、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、アルカリ、水溶性高分子、油溶性高分子、粘土鉱物などを挙げることができる。

以下、本発明の組成物の具体的な配合例を説明する。

#### 配合例5-1 パウダリーファンデーション

実施例5-1のミセル保持粉体	5.0重量%
タルク	25.0
マイカ	52.95
酸化鉄黄	1.0
酸化鉄赤	0.5
酸化鉄黒	0.05
酸化チタン	5.0
流動パラフィン	5.0
ラノリン	5.0
エチルパラベン	0.3
香料	0.2

合計 100.0 重量%

以上説明したように、本発明のミセル保持粉体は、開口中に含む薬剤などの性質を有し、しかも、該薬剤の耐熱性を向上させることが可能であり、かつ、該界面活性剤の性質を徐放するものである。また、本発明のミセル保持粉体の製造方法によれば珪素含有物質を溶解状態からミセル外殻に析出させることとしたので、均質でしかも粒径の調整が極めて容易に行いうるものとなる。

### 香料保持粉体

本発明者らは、酸化珪素を主成分としたメソポーラス粉体に着目し、以下のような試験を行った。

すなわち、メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5 mol と、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.1 mol を 1 L のイオン交換水に溶解させた。このときの温度は 70℃ とし、溶解直後に 2 N-塩酸を 120 ml/min の流速で添加し、pH を 8~9 に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃ にて 3 時間焼成して棒状メソポーラス粉体を得た。

この棒状メソポーラス粉体、及び  $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ -CD) を用い、リナロール (香料) の香料保持体を形成した。

これらの保持体を 40℃ 恒温槽に放置し、ヘッドスペース部のリナロール濃度を GC-MS により測定した。

結果を図 21 に示す。なお、リナロール濃度はピーク面積値で示した。

同図より明らかなように、リナロール単体の場合には放置日数の経過と共に急速に減少する。これに対し、担体として  $\beta$ -CD を用いた場合には、放置後 1 週間程度で最低となり、その後約 1 ヶ月後まで徐々に上昇し、さらに時間が経過すると濃度が低減する。この変化は、単に香料の揮散速度の変動というよりも、 $\beta$ -CD の分解ないし変性も影響していると考えられる。

一方、本発明にかかる棒状メソポーラス粉体を担体として用いた場合には、約 3 日で定常状態に達し、その後の濃度変化はほとんど生じない。

さらに注目すべきことは、本発明にかかる香料保持粉体に対し水を加えると、

ヘッドスペース中の香料濃度が急激に上昇すること、すなわち揮散速度が変化することである。この原因については不明な点もあるが、本発明で用いられるメソポーラス粉体のメソ孔は均一な開口径を有しており、その中に香料が保持されてしまうと、香料と外気との接触面積は香料の増減にかかわらずメソ孔開口面積とほぼ一致し、揮散速度が一定となると共に、水が注入された場合には、メソ孔内部の親水性が比較的高いために香料と水が置換し、香料がメソ孔外部に押し出されるためと考えられる。

次に、下記表 10 のようなデオドラントパウダーを調製し、本発明にかかる香料保持粉体の効果を検証した。いずれの場合にも香料濃度は組成物中 1 % となるように調製した。

表 10

	試験例6-1	試験例6-2	試験例6-3	試験例6-4
<b>香 料</b>				
香料保持粉体	5.0			
香料保持シリカゲル		5.0		
香料保持シクロデキストリン			5.0	
香料単体				1.0
<b>通常粉体</b>				
アルミニウムクロロハイドレート	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0
タルク	80.0	80.0	80.0	84.0
<b>油分</b>				
流動パラフィン	5.0	5.0	5.0	5.0
<b>効果</b>				
製品の香り（3日後）	+	++	++	+++
製品の香り（1ヶ月後）	+	+	++	+
使用時の香り（1ヶ月後）	+++	+	++	+

なお、各試験例の製造においては、粉末をそれぞれヘンシェルミキサーに仕込み、均一に攪拌した後に残りの成分を添加し均一に混合した。混合物をアトマイザーで粉碎し、容器に圧縮成型しデオドラントパウダーを得た。

また、保存は、室温開放下で行った。

以上の結果より明らかなように、本発明にかかる香料保持粉体を用いたデオドラントパウダーによれば、製品の香りはそれほど強くなく微香状態を維持するが、使用時には皮膚上の汗ないし皮脂と置換し、かなり強い香気を発揮する。

さらに本発明にかかるデオドラントパウダーによれば、皮脂の吸収作用があり、使用後のべたつきが良好に抑制された。

次に本発明者等はメソポーラス粉体と香料の比とその効果の関係について検討した。

表 1 1

配合例	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-12	6-13
メソポーラス粉体	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	80.0
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
通常粉体									
アルミニウムクロロハイドレート	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
タルク	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
油分									
流動パラフィン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
香り									
製造直後	++	++	++	+	+	+	+	+	+
1ヶ月後	+	+	+	+	+	+	+	+	+
使用時	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++

上記表 1 1 より明らかなように、香料 1 重量部に対してメソポーラス粉体が 0.01～0.1 重量部であると、粉体化は十分に可能であるが、保存中の香料揮散がやや進行しやすく、使用時の香りが、実用範囲ではあるものの、やや弱くなる。またメソポーラス粉体が 30 重量部を越えた場合もメソポーラス粉体の開口度が高くなりすぎるためか、やや香りが弱くなる傾向にある。

従って、香料とメソポーラス粉体の混合比は、重量比で 1 : 0.5～1 : 30 程度が好ましい。

なお、本発明に用いられるメソポーラス粉体は優れた吸油性、吸水性を有することによる化粧くずれ防止効果を有している。

本発明においては、各種物質の保持が可能である。例えば、経口薬を保持させた場合、投与後に口中ないし胃中で薬剤を放出させることもできる。本発明の香料保持粉体を製造するには、前述のようにして得られたメソポーラス粉体に各種液状ないし液状化した物質を混練するのみでよい。また、保持させるべき物質の種類あるいは香料保持粉体が配合される系に応じてメソポーラス粉体の表面を疎水化、親水化処理することも好適である。

## 請求の範囲

1. 酸化珪素を主成分とし、略均一な開口を有した非板状酸化珪素粉体。
2. 請求項1記載の粉体において、粉体形状が塊状であり、かつその孔の深さが50～300nmであることを特徴とする塊状メソポーラス粉体。
3. 請求項1記載の粉体において、粉末形状が、外径20～200nmの棒状であり、且つその長手方向にメソ孔が伸長していることを特徴とする棒状メソポーラス粉体。
4. 請求項3記載の粉体において、棒状体が複数でネットワーク状に集合し一次粒子を形成していることを特徴とする棒状メソポーラス粉体。
5. 請求項1記載の粉体において、粉末形状が20～200nmの棒状であり、メソ孔を有さない棒状ノンポーラス粉体。
6. 請求項5載の粉体において、棒状体が複数でネットワーク状に集合し一次粒子を形成していることを特徴とする棒状メソポーラス粉体。
7.  $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$ の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を0.1～5.0M濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH11以上で溶解する溶解工程と、  
pHを10.5以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、  
前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、  
を含むことを特徴とする塊状メソポーラス粉体の製造方法。
8.  $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$ の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を0.3～1.2M濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH11以上で溶解する溶解工程と、  
pHを30分以内に10.5以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、  
前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、

を含むことを特徴とする棒状メソポーラス粉体の製造方法。

9.  $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩 (Y : アルカリ金属原子) を 1.2 ~ 2.0 M 濃度、カチオン界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、

pH を 30 分以内に 10.5 以下とし、前記カチオン界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、

前記析出により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状析出物よりカチオン界面活性剤を除去する除去工程と、

を含むことを特徴とする棒状メソポーラス粉体の製造方法。

10. 請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の方法において、

珪酸塩は  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を主成分とすることを特徴とする非板状酸化珪素粉体の製造方法。

11. 請求項 7 ないし 10 のいずれかに記載の方法において、カチオン界面活性剤は四級アンモニウム塩であることを特徴とする非板状酸化珪素粉体の製造方法。

12. 請求項 11 記載の方法において、四級アンモニウム塩 : 珪酸塩はモル比で 1 : 1 ~ 1 : 50 であることを特徴とする非板状酸化珪素粉体の製造方法。

13. 請求項 12 記載の方法において、四級アンモニウム塩 : 珪酸塩はモル比で 1 : 3 ~ 1 : 20 であることを特徴とする非板状酸化珪素粉体の製造方法。

14. 請求項 11 ないし 13 のいずれかに記載の方法において、四級アンモニウム塩は炭素数 18 を越えるアルキル基を有することを特徴とする棒状粉体の製造方法。

15. 請求項 11 ないし 13 のいずれかに記載の方法において、四級アンモニウム塩は炭素数 18 以下のアルキル基を有し、且つ珪酸以外の酸との塩を 0.1 ~ 3 M を共存させることを特徴とする棒状粉体の製造方法。

16. 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の非板状酸化珪素粉体を含む化粧料。

17. 界面活性能を有するカチオン性物質のミセル外殻に珪酸を配したことを特徴とするミセル保持粉体。

18. 請求項 17 記載の粉体において、ミセルを形成するカチオン性物質が四

級アンモニウム塩であることを特徴とするミセル保持粉体。

19. 請求項18記載の粉体において、ミセルを形成する四級アンモニウム塩が抗菌作用を有するものであることを特徴とするミセル保持粉体。

20.  $0 < \text{SiO}_2 / \text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）をカチオン性物質の存在下、pH11以上で溶解する溶解工程と、

pH10.5以下とし、前記カチオン性物質で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に析出させる縮合工程と、

を含むことを特徴とするミセル保持粉体の製造方法。

21. 請求項1ないし4のいずれかに記載のメソポーラス粉体に香料を保持させたことを特徴とする香料保持粉体。



図 1

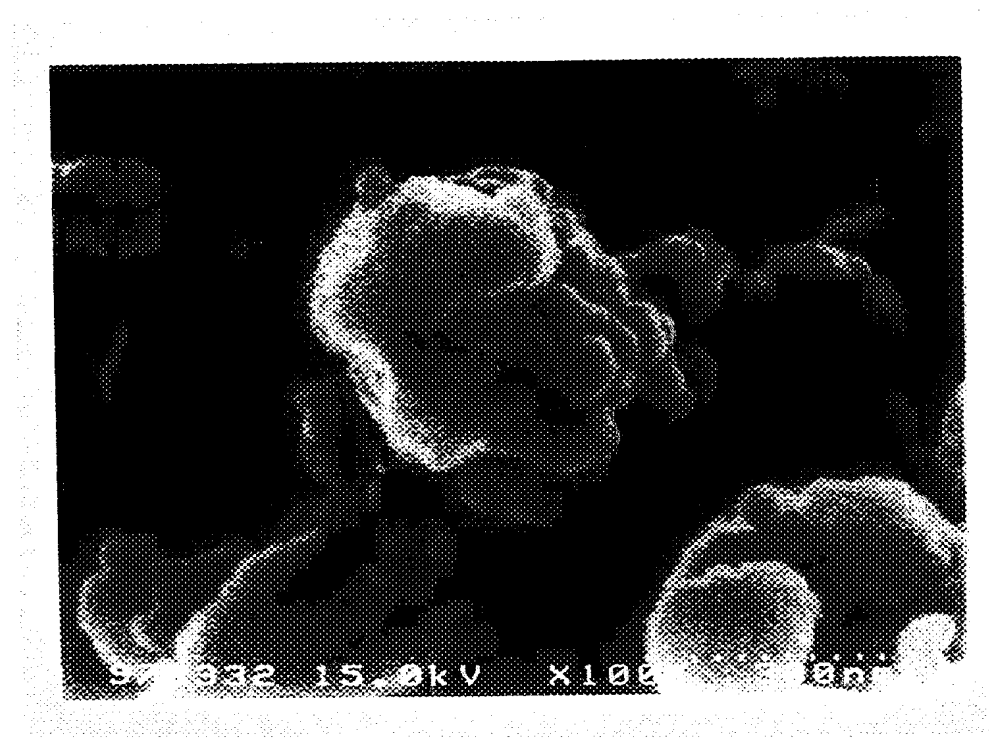


図 2

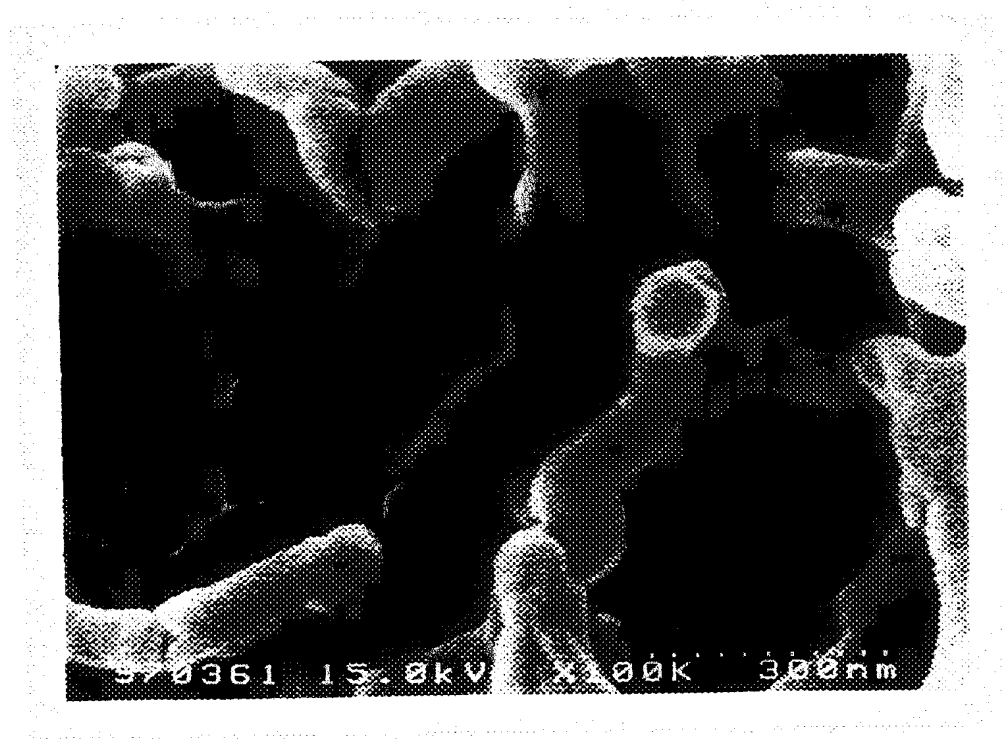


図 3

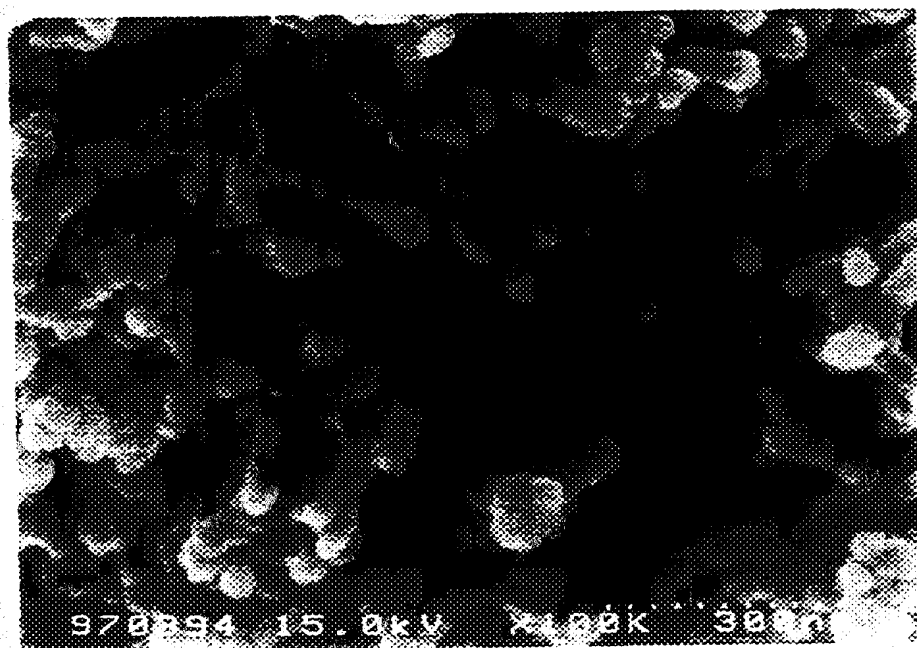


図 4

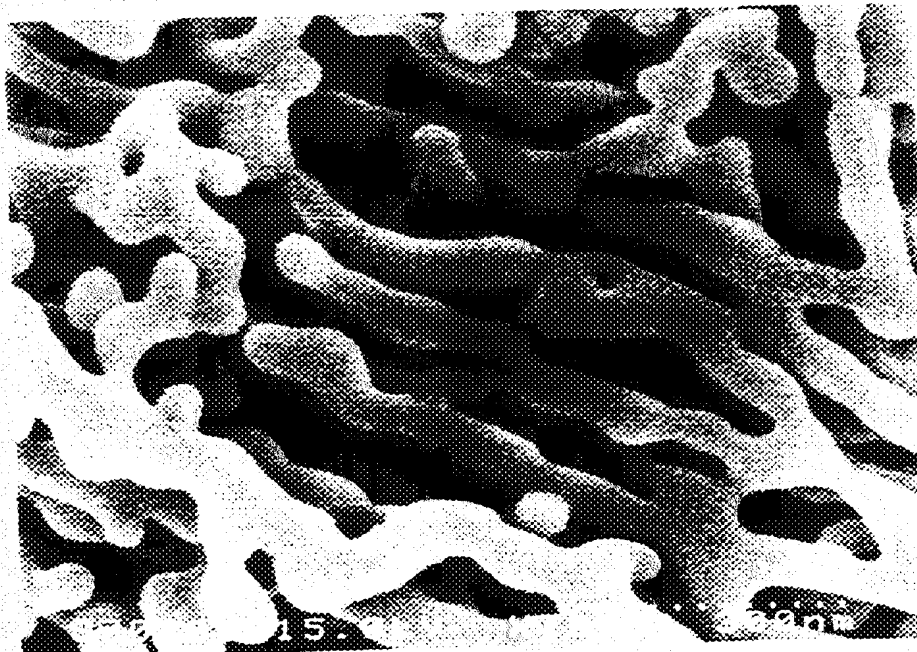


図 5



図 6

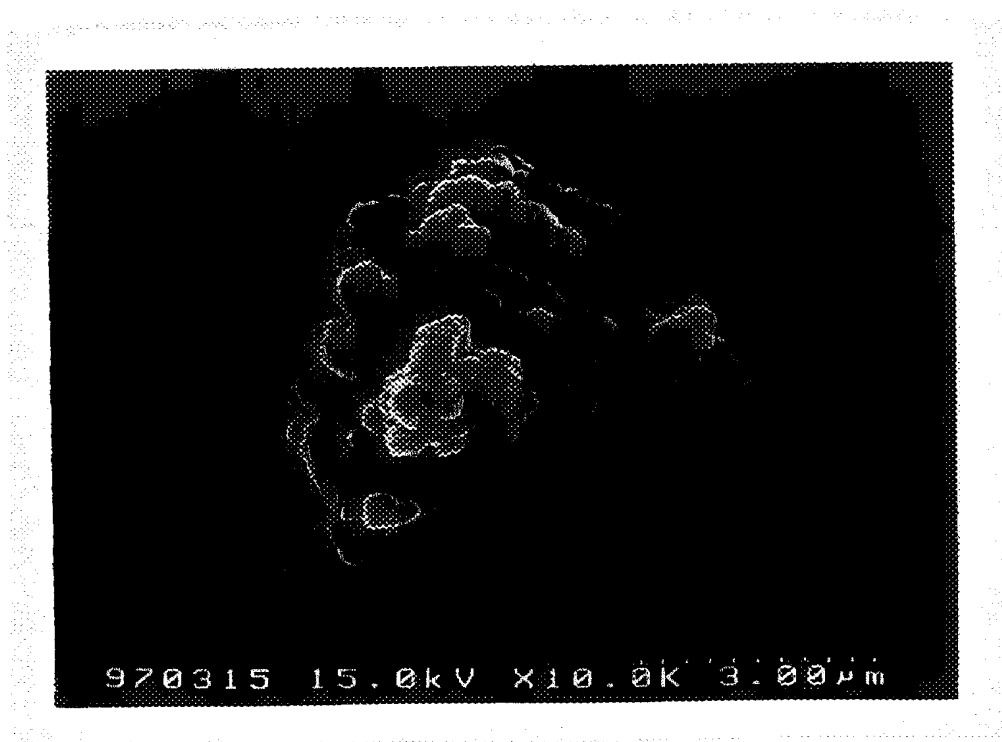


図 7

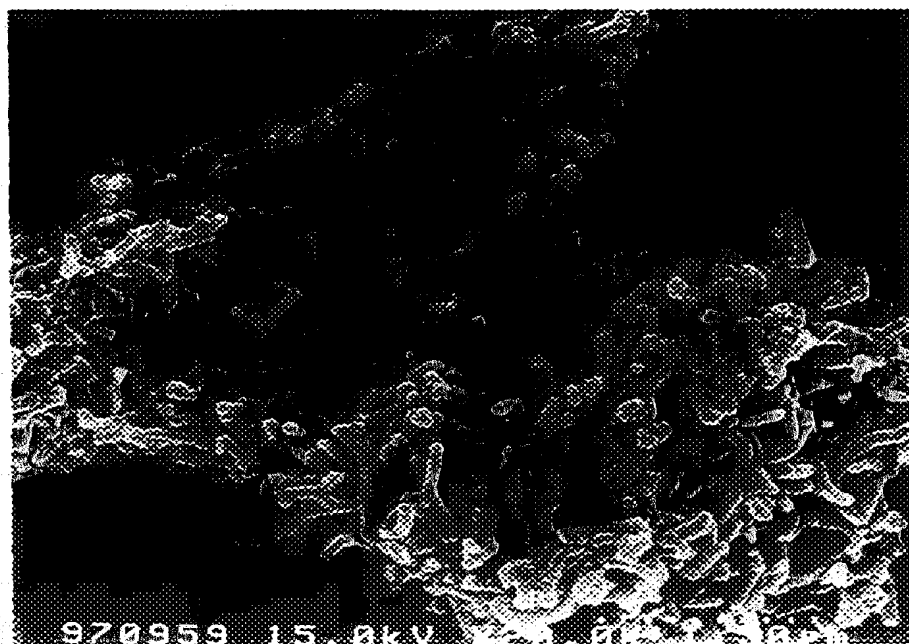
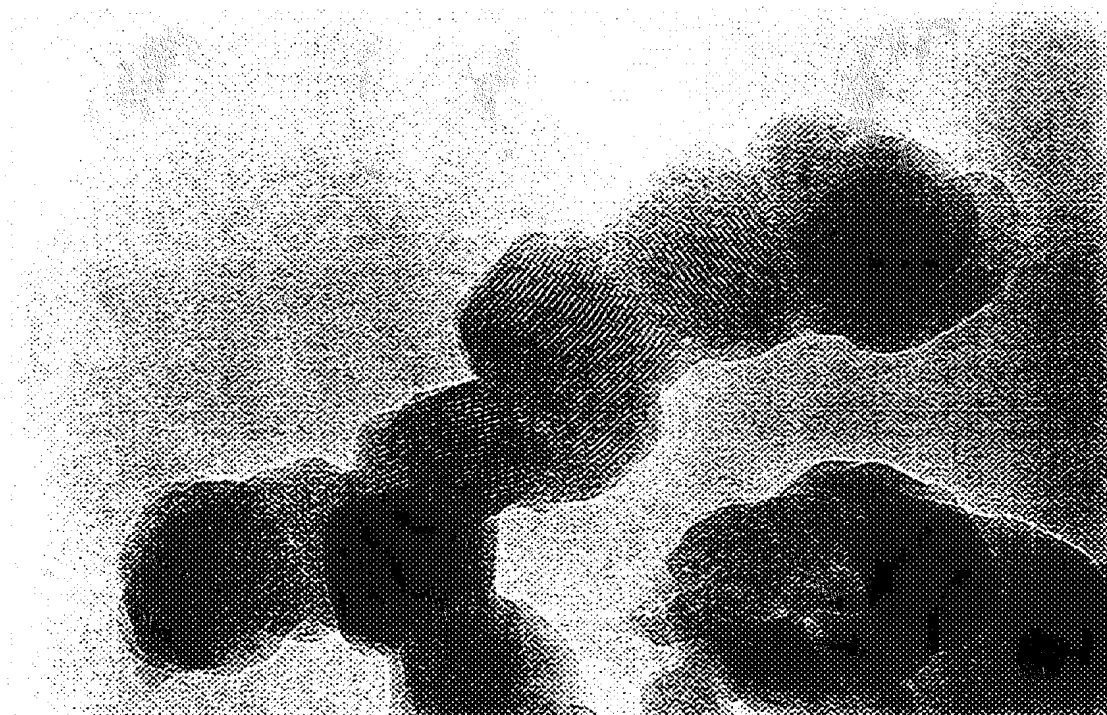


図 8



5/13

図 9

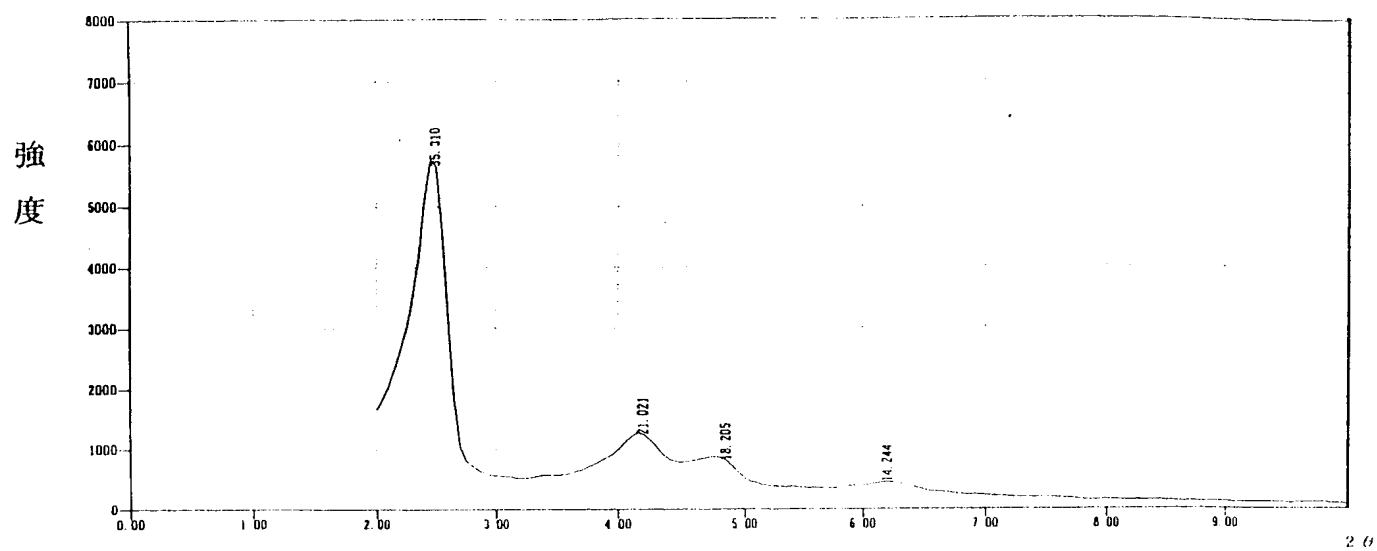
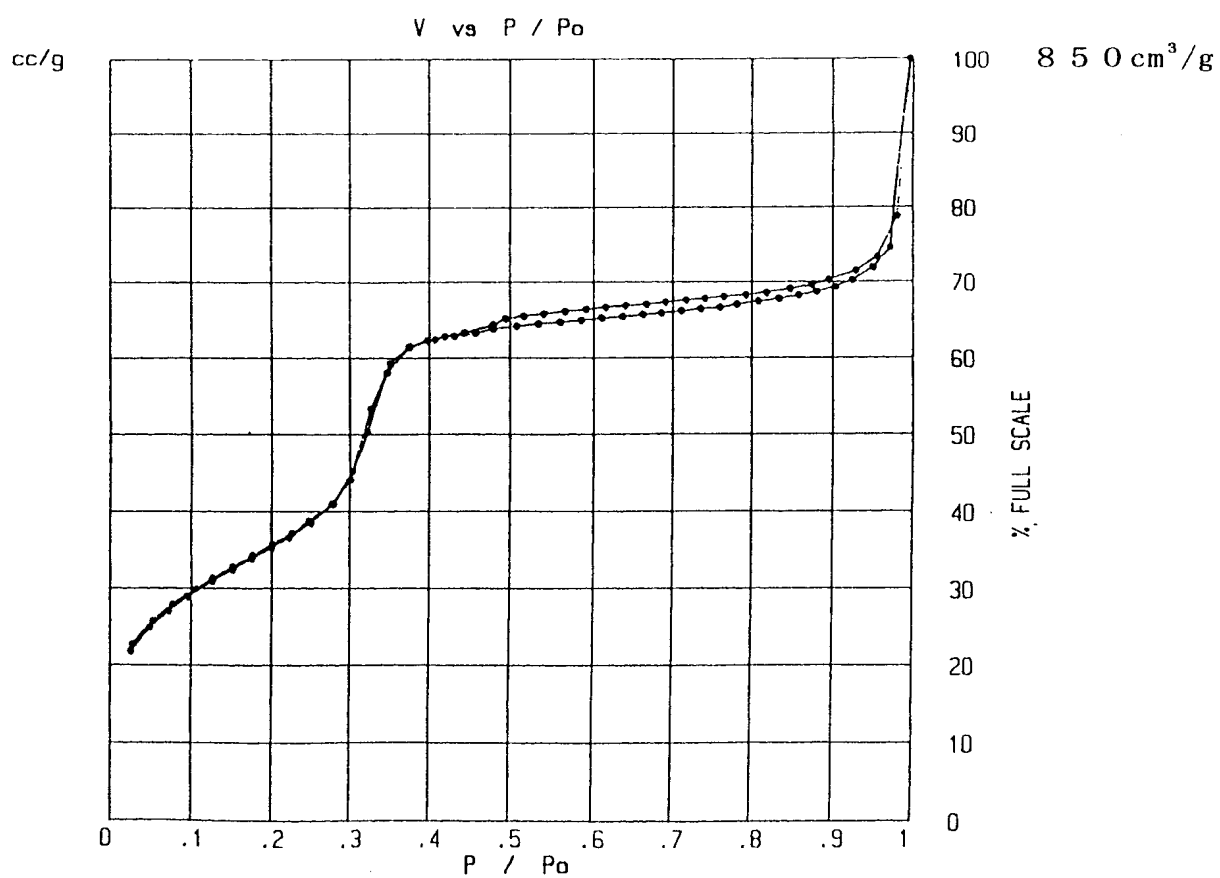


図 10



6/13

図 1 1

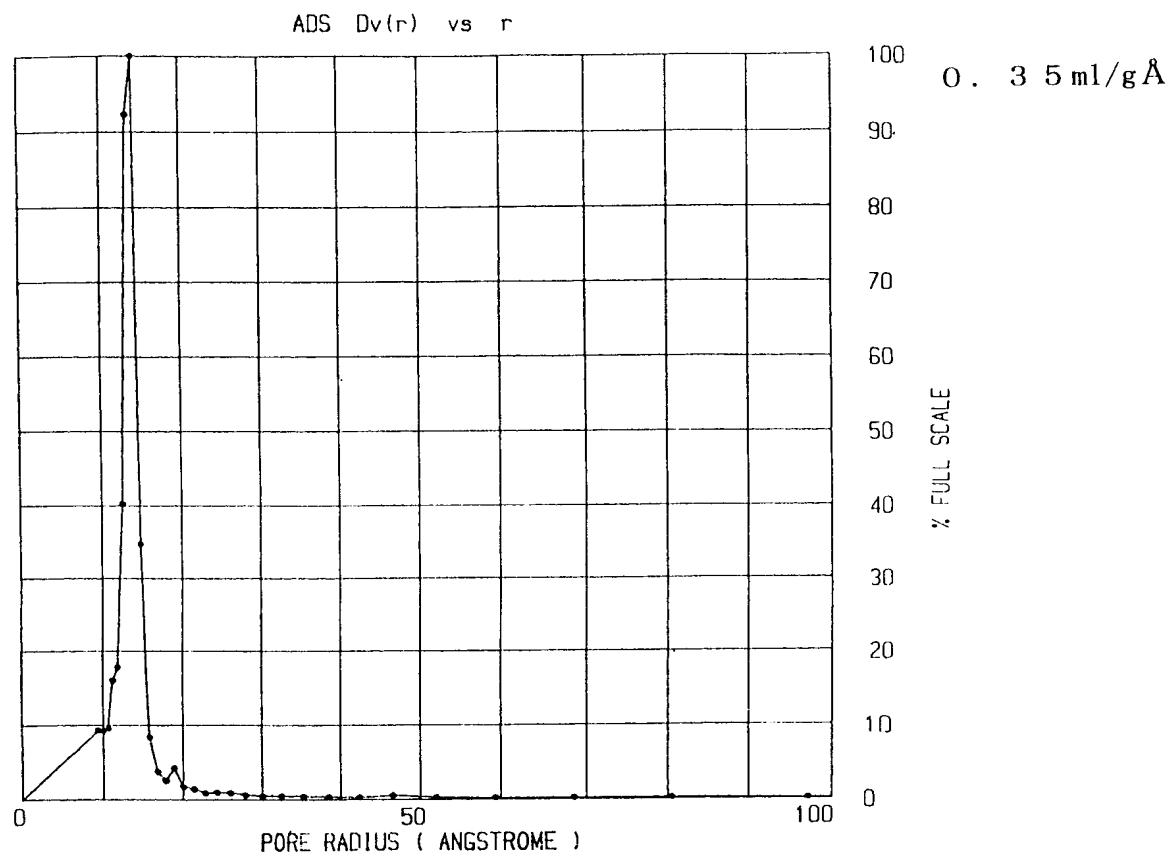
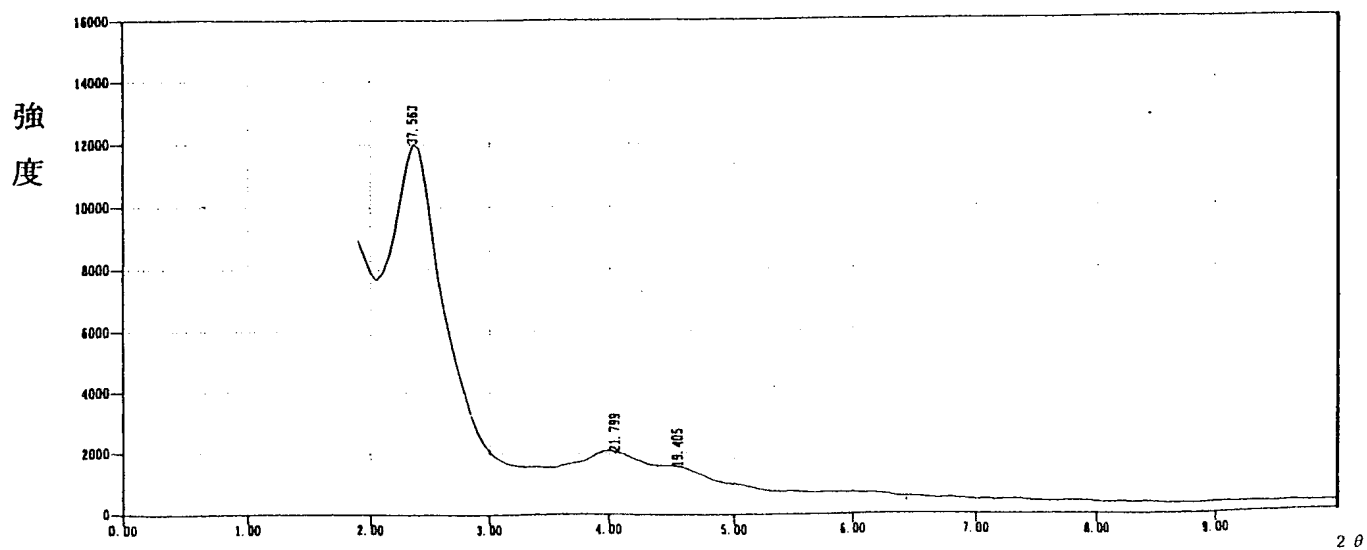
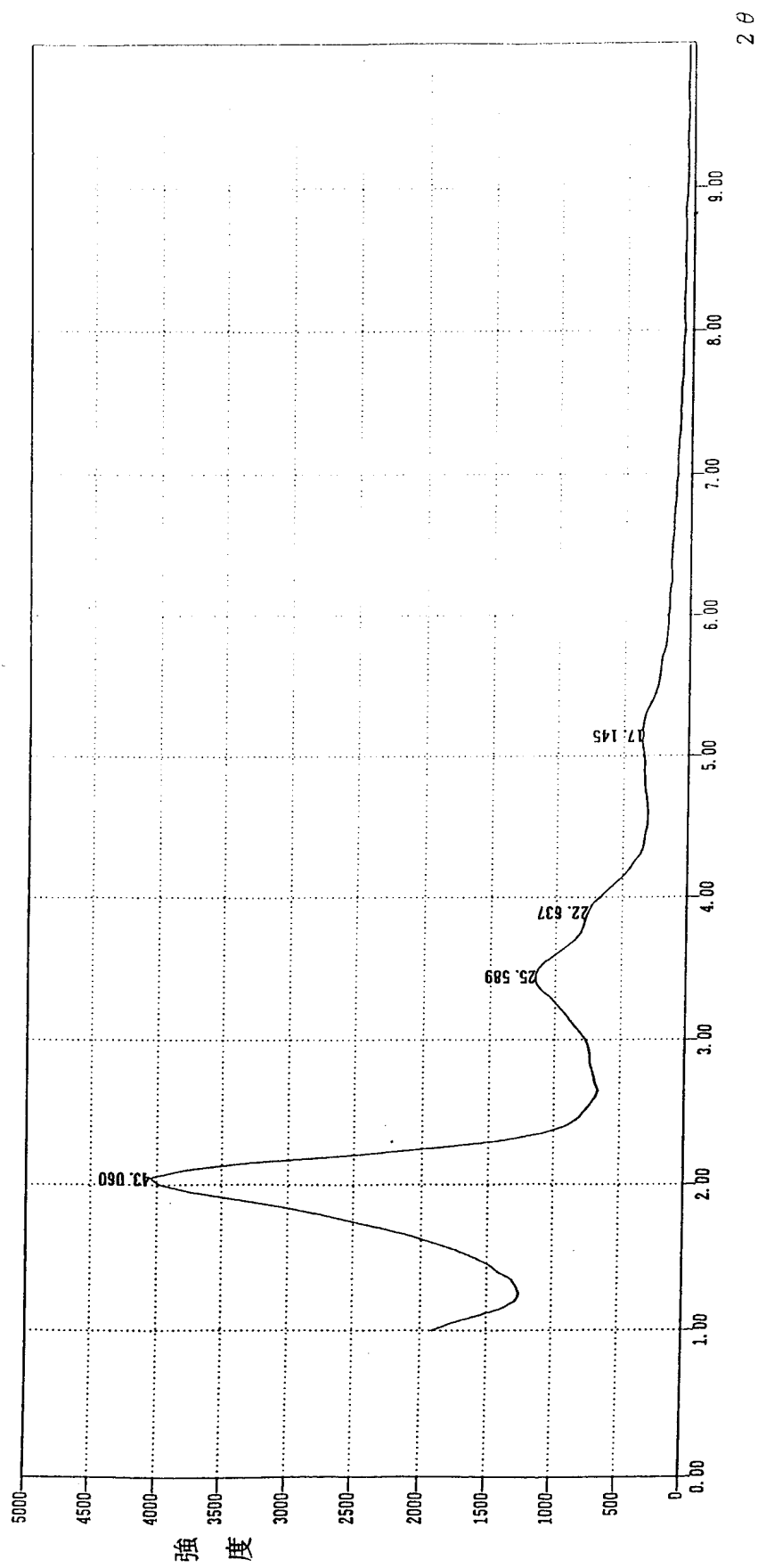


図 1 2



7/13

図 1 3



8/13

図 1 4

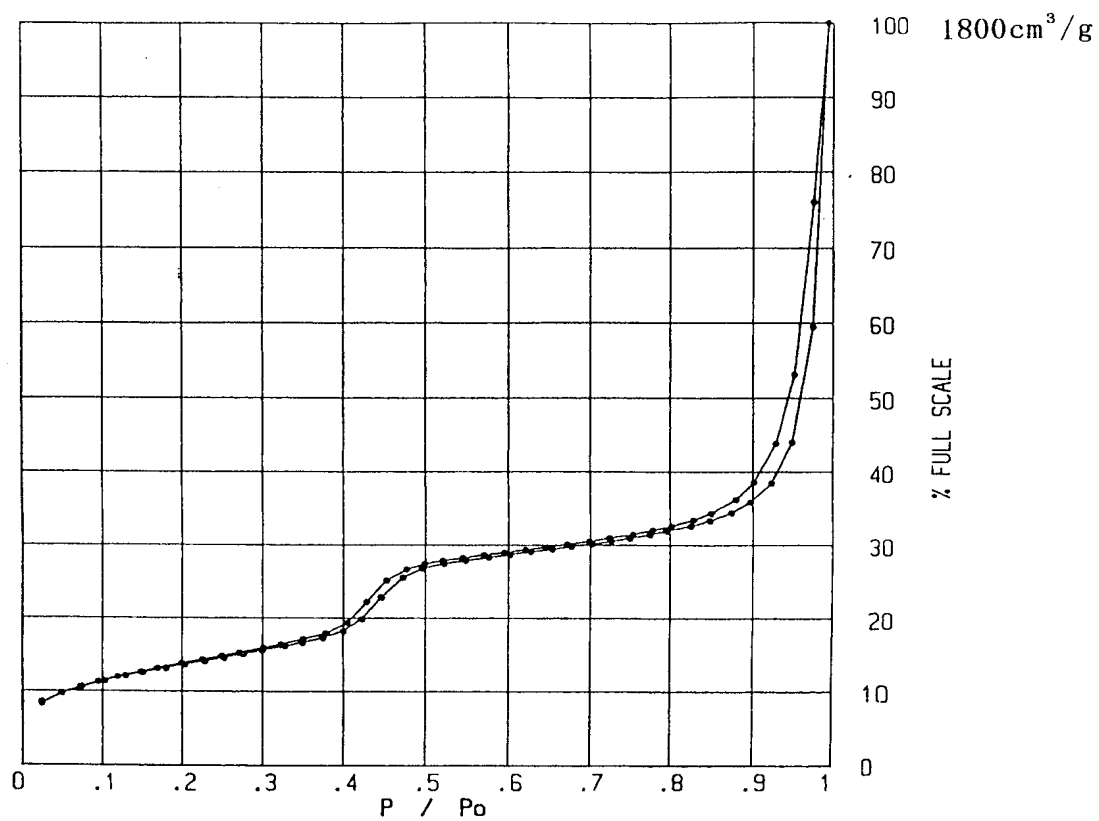
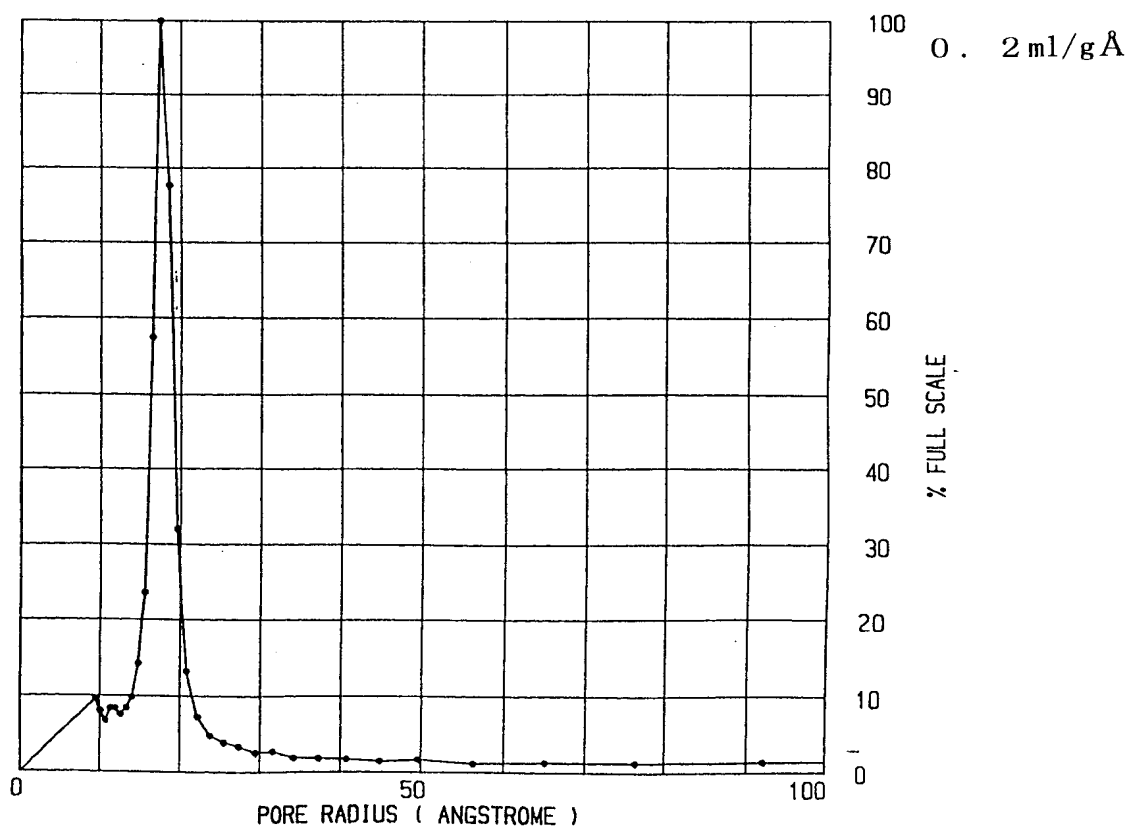


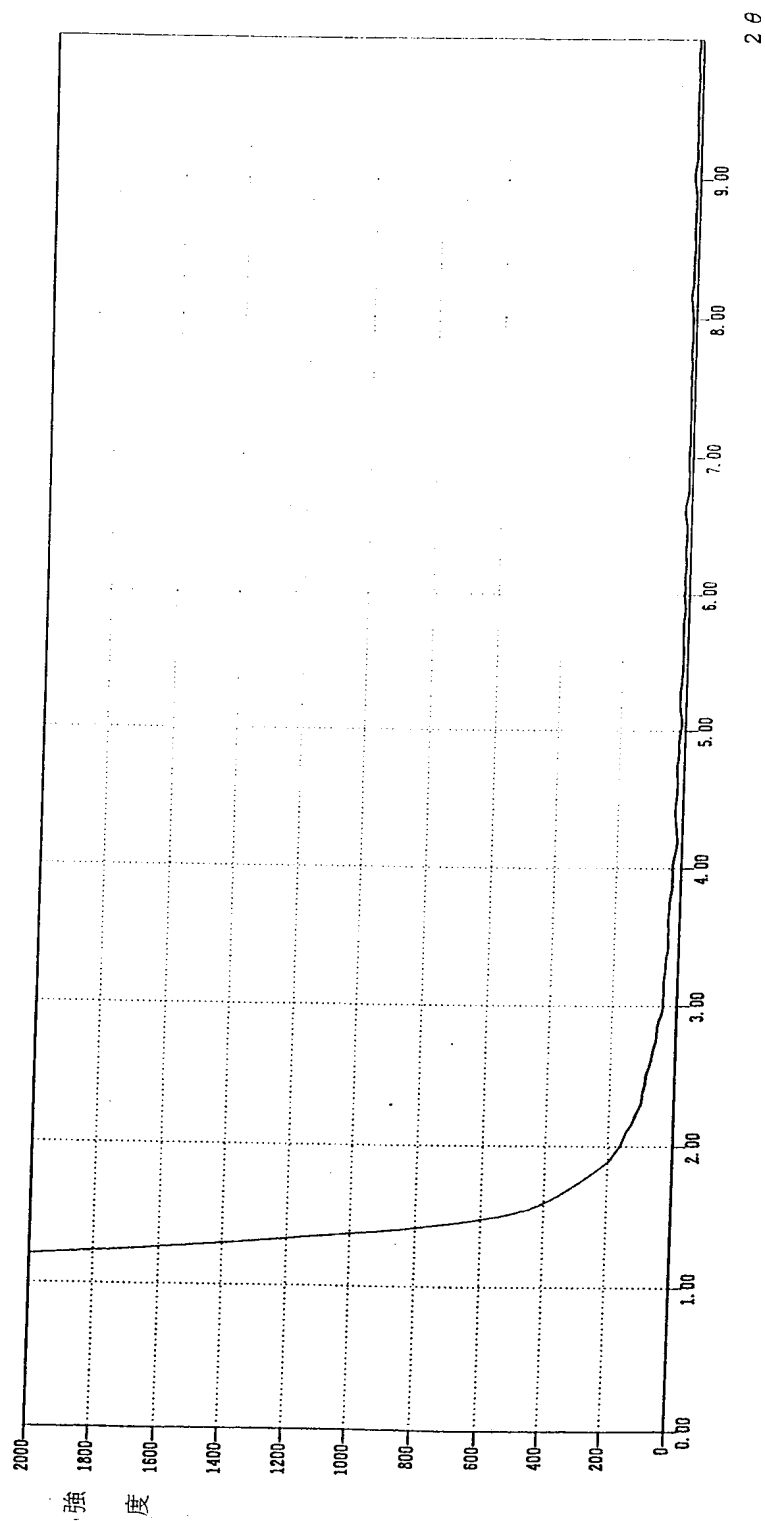
図 1 5





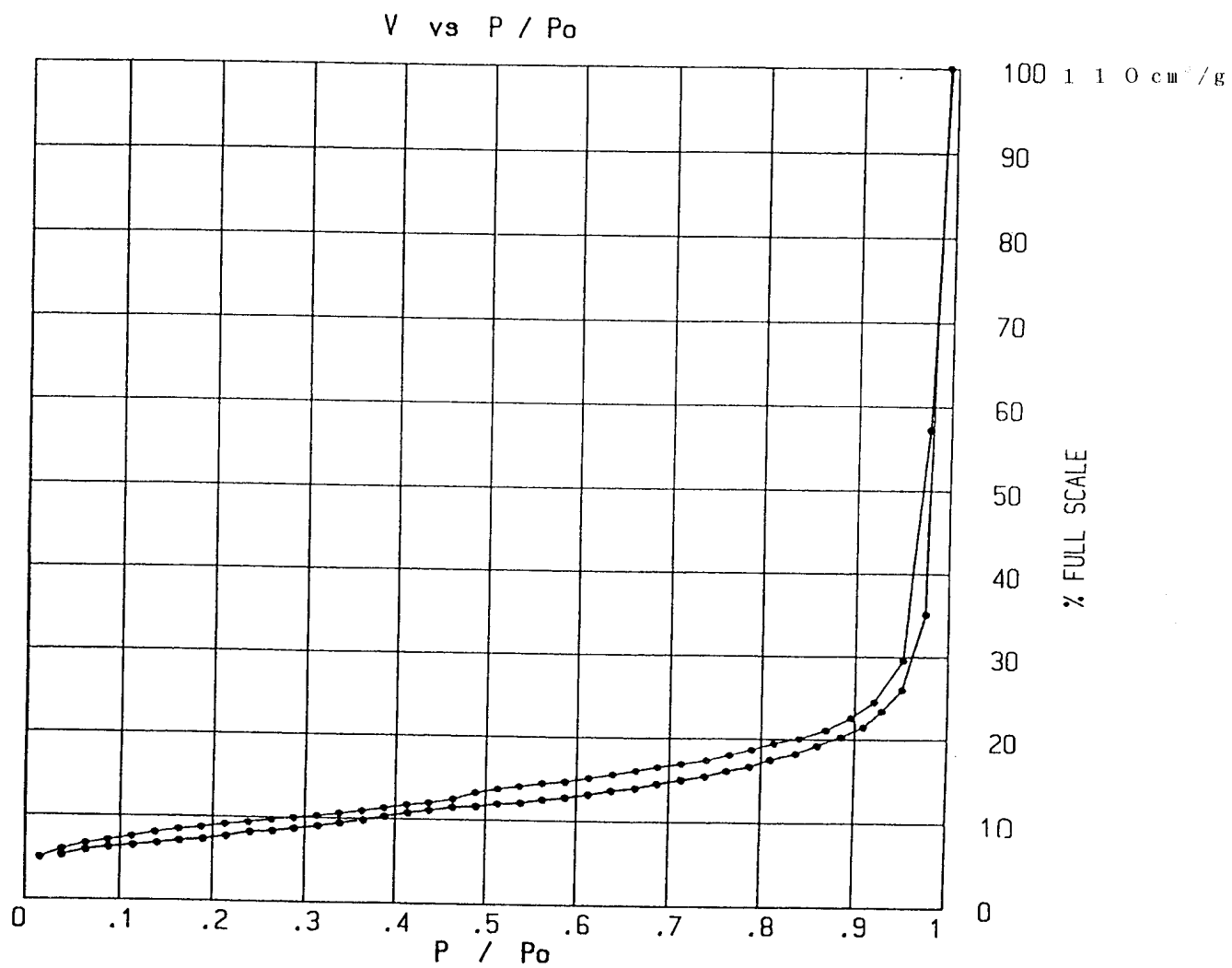
9/13

図 16



10/13

図 17



11/13

図 1 8

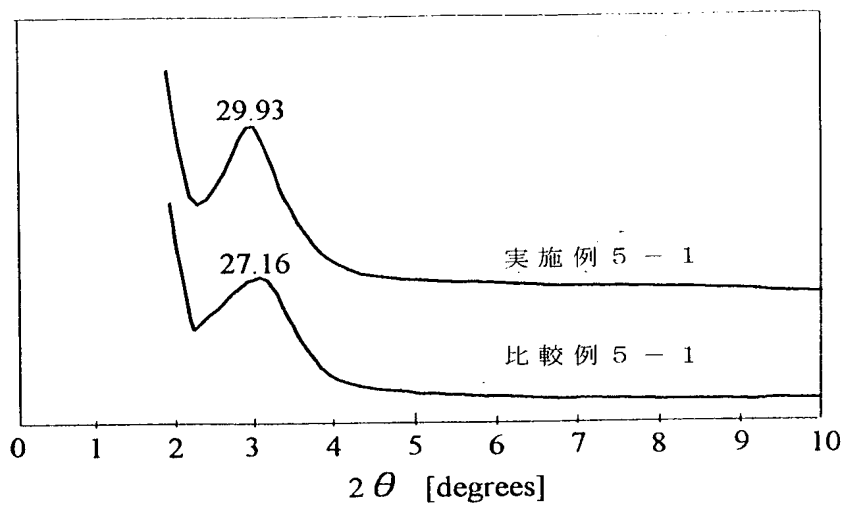
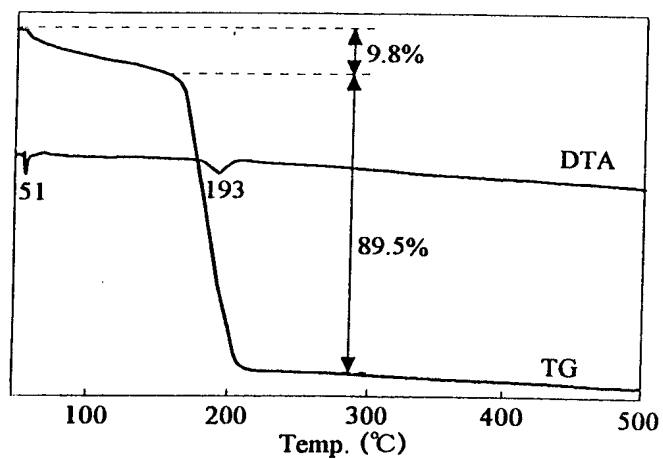


図 1 9

塩化ベンザルコニウム



実施例 5 - 1

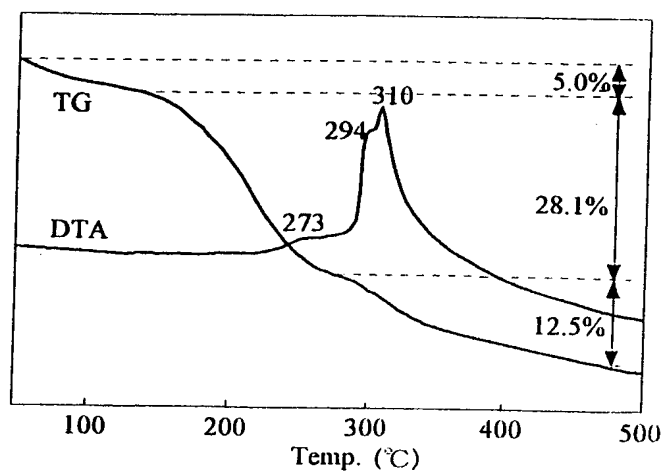
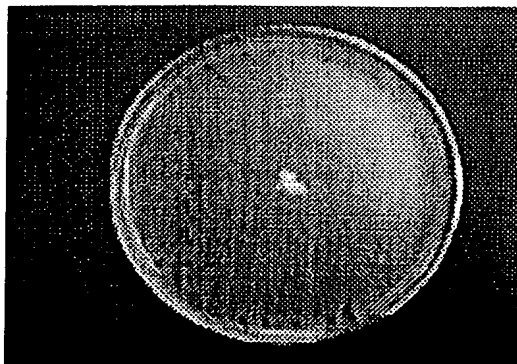
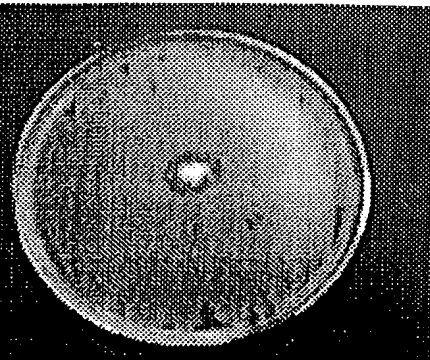


図 20

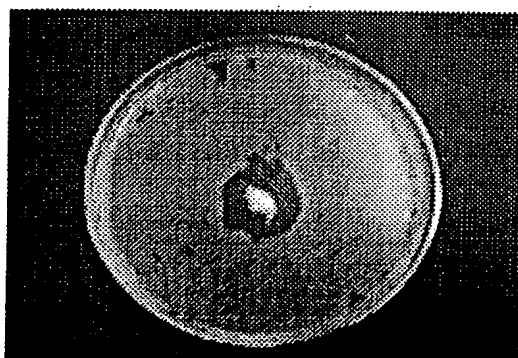
(a)



(b)



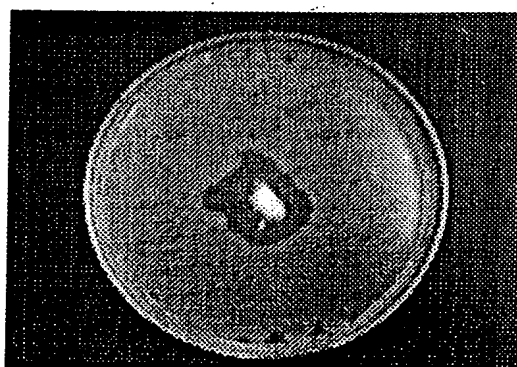
(c)



(d)

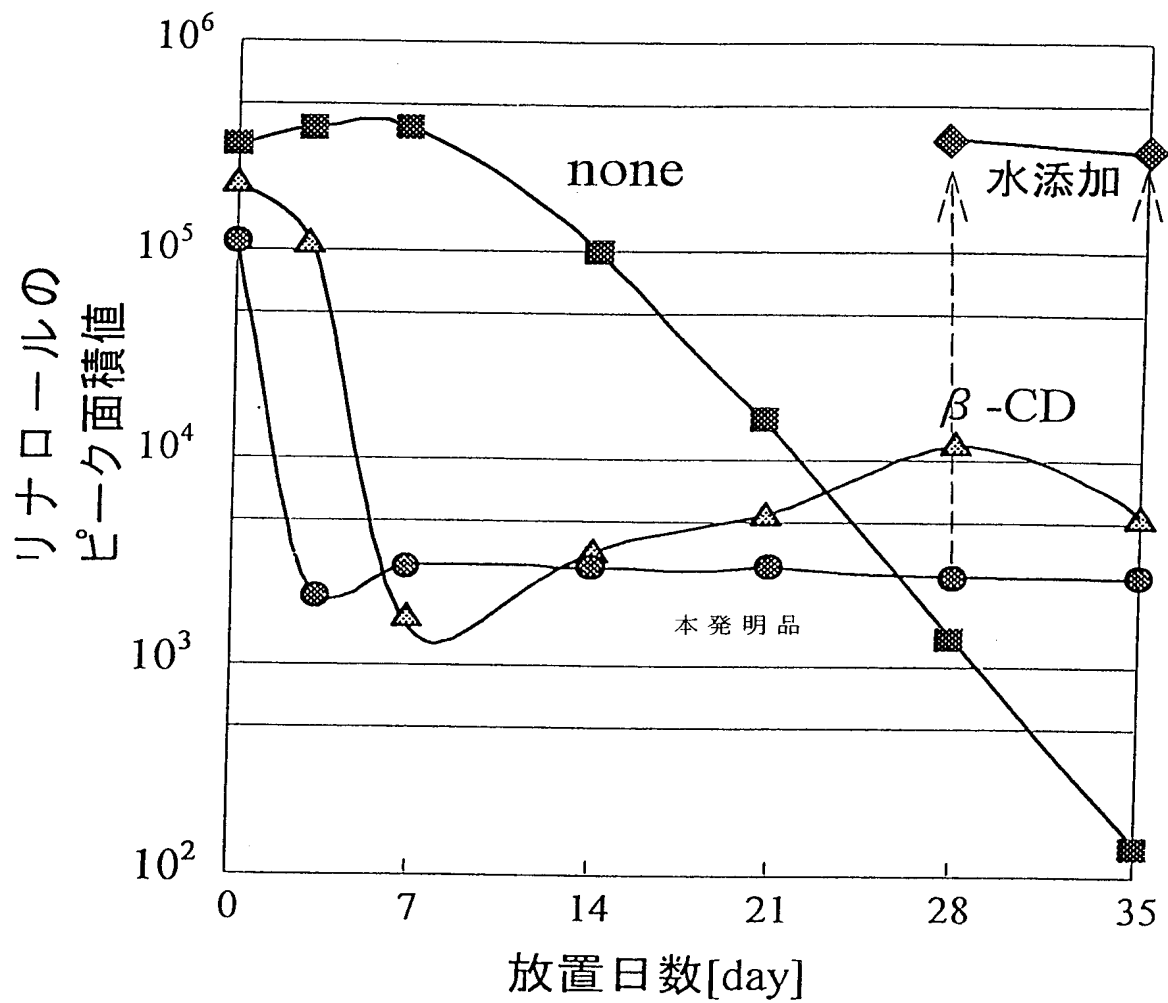


(e)



13/13

図 2 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03487

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01B33/113, 33/18, A61K7/02, 7/46, 47/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01B33/113, 33/18, A61K7/02, 7/46, 47/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 9-295806, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), November 18, 1997 (18. 11. 97), Page 2 (Family: none)	1
T	JP, 9-295806, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), November 18, 1997 (18. 11. 97), Page 2 (Family: none)	2 - 21
T	JP, 8-253309, A (Degussa AG.), October 1, 1996 (01. 10. 96), Page 1; Table 2 & EP, 725037, A	1 - 21
A	JP, 2-172902, A (Tombow Pencil Co., Ltd.), July 4, 1990 (04. 07. 90), Page 1; page 2, upper left column (Family: none)	16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 17, 1997 (17. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

January 7, 1998 (07. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/03487

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-176587, A (Shiseido Co., Ltd.), July 9, 1996 (09. 07. 96), Page 2 (Family: none)	21

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C01B 33/113, 33/18, A61K 7/02, 7/46, 47/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C01B 33/113, 33/18, A61K 7/02, 7/46, 47/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P, 9-295806, A, (三菱重工業株式会社) 18. 11月. 1997 (18. 11. 97) 第2頁 (ファミリーなし)	1
T	J P, 9-295806, A, (三菱重工業株式会社) 18. 11月. 1997 (18. 11. 97) 第2頁 (ファミリーなし)	2-21
T	J P, 8-253309, A, (デグッサ アクチュンゲゼルシャフト) 1. 10月. 1996 (01. 10. 96) 第1頁及び表2 & EP, 725037, A	1-21
A	J P, 2-172902, A, (株式会社トンボ鉛筆) 4. 7月. 1990 (04. 07. 90) 第1頁および第2頁左上欄 (ファミリーなし)	16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 97

国際調査報告の発送日

07.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

雨宮弘治

印

4G

7202

電話番号 03-3581-1101 内線 3418



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-176587, A, (株式会社資生堂) 9. 7月. 1996 (09. 07 . 96) 第2頁 (ファミリーなし)	21